Chem.
30 e -5
Berzelius, J.J.

Lehrbuch der Chemie.

Fünfter Band.

Druck und Papier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Lehrbuch

der

CHEMIE

von

J. J. Berzelius.

Fünfte umgearbeitete Original-Auflage.

Fünfter Band.

Dresden und Leipzig,

in der Arnoldischen Buchhandlung.

1848.

387. D.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Inhalt des fünften Bandes.

ORGANISCHE BASEN.

	Seite
Gewinnung	3
Allgemeine Eigenschaften	6
Zusammensetzung und Natur	13
Verwandlungen	17
Nomenclatur	21
Morphin	23
Codeïn	38
Thebaïn	42
Narcotin	43
Cotarnin	52
Apophyllensäure	55
Narceïn	59
Phormin (Pseudomorphin)	63
Opin (Porphyroxin)	64
Strychnin	66
Brucin	77
Chinin und Cinchonin	86
Chinin	89
Chinoïdin	104
Cinchonin	106
Aricin	112
Paricin, Pitoyin	114
Carthagin, Blanquinin	115
Veratrin	116
Sabadillin	119
Jervin	121
Colchicin	123
Delphinin	124
Emetin	127
Violin	130
Solanin	131
Corydalin	138
Curarin	141
Aconitin	142
Daturin	144
Atropin	145

Seite
Hyoscyamin 152
Chelin und Chelidin 154
Chelin (Chelerythrin) 156
Chelidin (Chelidonin) 159
Glaucin 161
Gaucin (Glaukopikrin) 164
Theïn (Caffeïn) 165
Theobromin 171
Pelosin 173
Jamaicin 175
Surinamin 176
Pereirin 177
Bebirin und Sepirin 178
Harmalin und Harmin 180
Harmalin 183
Harmin 191
Basen in der Eschscholzia 193
Berberin und Berbin 195
Nicotin 203
Coniin 209

Künstlich dargestellte Basen 213

Anilin (Kyanol, Benzidam) 215
Oxanilamid 229
Formanilinamid 231
Anilinaminschwefelsäure 532
Benzanilinamid 235
Leukolin (Chinolin) 237
Pyrolin 242
Picolin 243
Odorin 248
Animin 254
Olanin 255
Ammolin 256
Fuscin 258
Nilanin (Benzidin) 260
Chlornilanin (Chloranilin) 263
Bromnilanin (Bromanilin) 267
Nitronilanin (Nitranilin) 268
Bibromlinanin (Dibromanilin) 271
Toluidin 272
Naphtalidin (Naphtalidam) 276
Naphtidin (Seminaphtalidam) 280
Furfurin 283
Pikramin 287
Lophin 290
Rhodallin (Thiosinammin) 294
Sinammin 297
Sinapolin 300
Thialdin 302
Selenaldin 306

Problematische Basen.

Menispermin und Paramenispermin 308
Cicutin 310
Chärophyllin, Cyanapin, Crotonin 311
Buxin, Eupatorin 312

Seite
Apirin, Fagin 313
Hederin 314
Zusammensetzungs-Tabelle über die Basen 315

NEUTRALE PFLANZENSTOFFE 316

I. Klasse der Halide 320

Die Fettarten 320
1. Verbindungen des Lipyloxyds mit Säuren 320
Margarinsäure 324
Paramargarinsäure 336
Piotinsäure (Hydromargaritinsäure) 338
Uebermargarinsäure 340
Margaramid 341
Margaron 342
Margaran 344
Talgsäure 344
Stearon 356
Oelsäure 359
Olansäure 370
Olensäure 371
Oleonsäure 372
Paraoleonsäure 374
Oleen und Elaën 375
Elaïdinsäure 377
Eleïnsäure 381
Brenzölsäure (Fettsäure) 383
Sitinsäure (Oenanthsäure) 391
Aboleïnsäure (Azoleïnsäure) 398
Pimelinsäure 402
Adipinsäure 404
Lipinsäure 407
Apelaïnsäure (Azelainsäure) 408
Flüchtige Säuren aus der Oelsäure 409
Capronsäure 413
Capransäure und Caprinsäure 416
Pelargonsäure 419
Leinölsäure 421
Anacardsäure 423
Ricinölsäuren 429
Behen- und Bensäure, Moringasäure 436
Palmstearinsäure und Palmitansäure 439
Cocosstearinsäure 442
Myristearinsäure 444
Kockelstearinsäure 446
Laurostearinsäure 447
Cevadinsäure 449
Crotonsäure 450
Hircinsäure 451

Lipyloxyd 452

Margarinsaures Lipyloxyd (Margarin) 453
Talgsaures (Stearin) 455
Oelsaures 457
Olan- und elaidinsaures 458
Ricinstearin- und ölsaures 460
Leinöl- und palmstearinsaures 461

Seite

Cocosstearinsaures Lipyloxyd 462
Myristearin- und kockelstearinsaures 463
Laurostearinsaures 464
Buttersaures 465
Valeriansaures 467
Glycerin . 468
Glycerinschwefelsäure 471
Glycerinphosphorsäure 473
Glycerintartrylsäure 475
Acrol . 481
Acronsäure 486

Natürliche fette Oele 492

Flüssige, nicht trocknende 506
Flüssige, trocknende 510
Feste Pflanzenfette 530
Seife . 536

2. Ketyloxyd und dessen Verbindungen 544
Cetinsäure 546
Cetinsaures Ketyloxyd (Cetin) 551
Schwefelsaures Ketyloxyd 552
Ketyloxyd-Sulfocarbonat 553
Ketylchlorür 556
Aethal . 557
Aethalol . 559
Die fetten Oele der Wallfische 561

Die Wachsarten 567

Bienenwachs 568
Cerin . 572
Ceraïn . 573
Keryloxyd 574
Kerin . 576
Vegetabilische Wachsarten 579

II. Klasse der Halide.

Die Aetherarten 587

1. Aethyl und dessen Verbindungen 588

Aether . 598
Aethyloxyd-Verbindungen 613
Schwefelsaures Aethyloxyd, saures und Salze 615
Schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol 624
Aetherol und Aetherin 626
Weinöl . 627
Aethuminschwefelsäure 629
Vierfach-schwefelsaures Aetherol (Carbylschwefelsäure) 631
Aetherdoppelschwefelsäure (Aethionsäure) 633
Aetherschwefelsäure (Isäthionsäure) 635
Schwefligsaures Aethyloxyd 639
Salpetersaures 641
Salpetrigsaures 643
Aetherphosphorsäure 650
Phosphorigsaures Aethyloxyd, zweifach 653
Phosphoroxyd-Aethyloxyd 655
Ueberchlorsaures Aethyloxyd 656

Seite
Borsaures Aethyloxyd . 657
Kieselsaures . 662
Oxalsaures . 667
Oxaminsaures . 672
Trichloroxalsaures (chloressigsaures) 672
Trichloroxamid (Chloracetamid) 673
Chlorcarbiminsäure 675
Kohlensaures Aethyloxyd 677
Kohlenacichlorid - kohlensaures 679
Carbaminsaures (Urethan) 680
Urencarbaminsaures (allophansaures) 682
Kohlenchlorür - carbaminsaures 687
Formylsaures . 690
Acetylsaures . 693
Tartrylsaures . 696
Traubensaures . 699
Brenzweinsaures . 700
Succinylsaures . 701
Citronensaures . 703
Aconitsaures . 705
Itacon- und citraconsaures 706
Aepfelsaures, fumarsaures und milchsaures 707
Buttersaures . 707
Chlorbuttersaures . 708
Chinasaures . 709
Benzoësaures . 709
Spirsaures . 711
Zimmtsaures . 712
Zimmtsalpetersaures 713
Valeriansaures . 714
Sabadillsaures . 714
Lecanorsaures . 715
Opiansaures . 717
Schleimsaures . 717
Brenzschleimsaures 721
Chlorbrenzschleimsaures 722
Korksaures . 724
Camphersaures . 725
Dragonsaures (anissaures) 727
Chlor- und bromdragonsaures 728
Dragonsalpetersaures 729
Naphtalin- und anilsalpetersaures 729
Margarinsaures . 730
Talgsaures . 731
Oelsaures und elaïdinsaures 732
Brenzölsaures (fettsaures) 733
Sitinsaures (oenanthsaures) 733
Aboleïnsaures . 735
Adipinsaures, capron- und capransaures 736
Ricinelaïdinsaures und behensaures 737
Bensaures, palmstearin- und palmitansaures 738
Coccos- und myristearinsaures 739
Kockelstearinsaures 739
Acrolsaures . 740
Aethyloxyd-Kali . 740

Aethyl . 741
Schwefeläthyl . 743
Aethyl-Sulfhydrat (Mercaptan) 745

Seite
Aethyl-Sulfocarbonat 753
Doppelverbindungen mit kohlensaurem Aethyloxyd 754
Aethyl-Bi- und Trisulfuret 766
Schwefeläthyl-schweflige Säure 768
Aethyl-Bisulfuret-Schwefelsäure 769
Sulfäthyl-Schwefelsäure 770
Selenäthyl und Aethyl-Selenhydrat 773
Telluräthyl . 774
Aethylchlorür . 775
Aethylbromür . 778
Aethyljodür . 779
Aethylfluorür . 781
Aethylcyanür . 782
Aethylrhodanür . 782
Verwandlung der Aetherarten durch Salzbilder 783
Aether mit Chlor . 788
Schwefligsaures Aethyloxyd mit Chlor 794
Oxalsaures Aethyloxyd 794
Trichloroxalsaures 800
Kohlensaures . 802
Formylsaures . 810
Acetylsaures . 811
Succinylsaures . 812
Benzoësaures . 818
Camphersaures . 820
Sitinsaures . 821
Schwefeläthyl . 822
Aethylchlorür . 823

2. Elayl und Verbindungen 825

Elaylgas . 825
Elaylchlorür . 828
Elaylchlorür-Elayloxyd 832
Elaylbromür . 832
Elayljodür . 833
Elaylsulfurete . 836
Elayl-Sulfhydrat . 838
Schwefelelayl-Schwefelsäure 839
Elayl-Platinverbindungen 840

3. Methyl-Verbindungen 850

Methyläther . 851
Verbindungen des Methyloxyds 852
Schwefelsaures Methyloxyd 853
Salpetersaures . 856
Salpetrigsaures 857
Unterchlorigsaures, borsaures 858
Oxalsaures . 860
Oxaminsaures . 861
Trichloroxalsaures 862
Kohlensaures . 862
Kohlenacichlorid-kohlensaures 862
Carbaminsaures, urencarbaminsaures 863
Formylsaures . 864
Basisches (Formomethylal) 865
Acetylsaures . 867
Succinylsaures . 870
Tartrylsaures . 870

Seite
Traubensaures Methyloxyd 872
Citronensaures 872
Buttersaures 873
Benzoësaures 874
Spirsaures (Gaultheriasäure) 874
Bromspirsaures 878
Chlorspirsaures 880
Zimmtsaures, valeriansaures 880
Lecanorsaures, schleimsaures 881
Korksaures, dragonsaures 882
Chlor- und bromdragonsaures 883
Dragonsalpetersaures, anilsalpetersaures 883
Margarin-, talg-, ölsaures 884
Elaidin-, capron-, capransaures 885
Methyloxyd-Kali 885
Methyl . 885
Schwefelmethyl 886
Methyl-Sulfhydrat 887
Methyl-Sulfocarbonat 887
Methyl-Oxysulfocarbonat 888
Methyl-Bi- und Trisulfuret 889
Methylchlorür 890
Methylbromür 892
Methyljodür 893
Methylfluorür 894
Methylcyanür 894
Methylrhodanür 895
Verwandlung der Methylverbindungen durch Chlor 896

4. Oenyl-Verbindungen 902

Oenyloxyd (Mesityloxyd) 904
Oenyloxydschwefelsäure 905
Oenyloxydphosphorsäure 906
Oenyloxydunterphosphorige Säure 908
Oenyloxyd-Platinchlorür 909
Oenylchlorür 911
Oenyljodür 913
Schwefeloenyl 913
Oenol (Mesitylen) 913
Pteleyl-Chlorür und -Jodür 915

5. Amyl-Verbindungen 916

Amyläther 917
Schwefelsaures Amyloxyd 918
Salpeter- und salpetrigsaures 920
Phosphorigsaures 920
Borsaures 922
Kieselsaures 924
Oxalsaures 925
Oxaminsaures, kohlenacichlorid-kohlensaures 926
Urencarbaminsaures 926
Formylsaures 927
Acetylsaures 928
Tartrylsaures 930
Valeriansaures 930
Amylol (Amilèn) 931

Seite
Amyl . 933
Schwefelamyl 933
Amylsulfhydrat 934
Sulfamylschwefelsäure 935
Amyl-Sulfocarbonat 937
Amylchlorür 938
Amylbromür 939
Amyl-Jodür und -Cyanür 940

III. Klasse der Halide.

Salpetersaure und salpetrigsaure organische Oxyde 940

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

II. ORGANISCHE BASEN.

Die Pflanzen enthalten basische Körper von organischer Zusammensetzungsart; aber diese sind nicht frei darin enthalten, sondern verbunden mit Säuren zu neutralen und zuweilen auch sauren Salzen. Aus diesem Grunde wurden sie erst spät und nicht eher bemerkt, als bis die organische Chemie ein allgemeinerer Gegenstand des Forschens geworden war.

Diese basischen Körper sind von zweierlei Art. In der einen ist das Basische Ammoniak gepaart mit organischen Körpern auf dieselbe Weise, wie wir gesehen haben, dass es mit Stoffen unorganischen Ursprungs der Fall ist, wie im Urenoxyd-Ammoniak, im Platinchlorür-Ammoniak und im Platinamid-Ammoniak. Sie enthalten also ein wahres Alkali, und wir wollen sie *Pflanzenalkalien* nennen. Das Ammoniak kann in diesem gepaarten Zustande dieselben Veränderungen erleiden, wie in seiner ungepaarten Gestalt, und kann, ohne den Paarling zu verlieren, in Amid, Ammonium und Ammoniumoxyd verwandelt werden, daher das Pflanzenalkali in vier ungleichen Zuständen vorkommen kann. Die Pflanzenalkalien sind nicht besonders schwierig abzuscheiden und werden dann im Zustande von gepaartem Ammoniak, zuweilen von Ammoniumoxyd erhalten. Ein Theil dieser Pflanzenalkalien wird durch die chemischen Processe in lebenden Pflanzen hervorgebracht und konnte bis jetzt nicht künstlich nachgebildet werden. Ein anderer Theil davon wird durch die Kunst hervorgebracht, aber keins von diesen ist bis jetzt in lebenden Körpern hervorgebracht gefunden worden.

Die zweite Art von Basen wird von organischen Oxyden ausgemacht, welche mit unorganischen und organischen Säuren neutrale Verbindungen bilden, denen jedoch alle Charak-

tere der Salze fehlen. Starke unorganische Basen bemächtigen sich zwar, wiewohl schwierig und langsam, der Säure aus diesen neutralen Verbindungen, aber die Base, welche dann frei oder in Gestalt von Hydrat abgeschieden werden müsste, vereinigt sich mit den Bestandtheilen von Wasser, so dass sie in Gestalt einer Verbindung von einer ganz anderen Ordnung auftritt. Man kann also diese Basen nicht erhalten, sondern man erhält stets Verwandlungsproducte davon, wiewohl durch die Analyse ihrer neutralen Verbindungen mit unorganischen Säuren die Zusammensetzung und das Atomgewicht derselben mit aller Sicherheit bestimmt werden kann. Diese Basen können also nicht hier Gegenstand der Beschreibung werden und sollen bei Beschreibung der neutralen Verbindungen, wovon sie Bestandtheile sind, angeführt werden.

Demnach werde ich also hier nur die erste Art, die Pflanzenalkalien, abhandeln. Diese sind auch *Alkaloïde* und *vegetabilische Salzbasen* genannt worden. Ihre Verbindungen mit Säuren haben vollkommen die Eigenschaften der Salze, und das Pflanzenalkali wird aus seiner Verbindung mit einer Säure durch eine stärkere unorganische Base und vor allen anderen durch andere Alkalien sogleich abgeschieden.

Das erste Pflanzenalkali wurde 1816 von Sertürner entdeckt, der basische Eigenschaften an einem krystallisirten Körper wahrnahm, welchen er schon mehrere Jahre vorher aus dem Opium erhalten hatte. Er nannte das neue organische Alkali *Morphium*.

Diese Entdeckung war unerwartet und erregte viel Aufsehen, besonders da man fand, dass die neue Base nicht nur mit Säuren Salze bildete, sondern auch, wie ein wahres Alkali, die blaue Farbe eines gerötheten Lackmuspapiers wieder herstellte. Man richtete nun sogleich mehr, als früher geschah, die Aufmerksamkeit auf die Körper, welche durch Alkali aus Infusionen von Pflanzen niedergeschlagen werden. Pelletier und Caventou entdeckten kurz darauf ähnliche Basen in mehreren Arten von Strychnos, in Veratrum album und in den Chinarinden. Diese Entdeckungen legten die Wichtigkeit dieser Forschungen für die Heilkunde dar, weil man in den entdeckten Basen das hauptsächlich Wirksame des Opiums, der Strychnosarten, des Veratrum album und der Chinarinden erkannte, welches nun in geringer und genau bestimmbarer Quan-

tität angewandt werden konnte. Die französische Academie der Wissenschaften belohnte daher diese Entdeckungen mit einem ansehnlichen Preise.

Das Aufsuchen von Pflanzenalkalien wurde eine Zeit lang ganz allgemein und wurde mit rasch auf einander folgenden Entdeckungen von neuen Basen gekrönt, wobei es jedoch zuweilen vorkam, dass man schwer lösliche Körper für Pflanzenalkalien nahm, welche keine basische Eigenschaften besafsen, selbst solche, welche, wie wir im Vorhergehenden gesehen haben, den schwachen Säuren angehören. Auch phosphorsaures Talkerde-Ammoniak und phosphorsaure Kalkerde wurden hierbei mitunter für vegetabilische Salzbasen gehalten. Wegen der Eigenschaft der zuerst entdeckten Basen, theils als heftige Gifte und theils als heroische Heilmittel zu wirken, glaubte man eine Zeit lang, dass sie sich mehr oder weniger alle so verhalten würden. Aber dies war ein Irrthum. Ein paar von diesen Basen sind in Stoffen enthalten, die in Menge als Nahrungsmittel angewandt werden, z. B. das Thein im Thee und Caffee, das Theobromin in der Chocolade.

Die Anzahl von bereits entdeckten Basen dieser Art ist sehr grofs, und beläuft sich auf ungefähr 80 oder darüber, wenn man die mitrechnet, welche nur so weit untersucht sind, dass man an ihnen basische Eigenschaften erkannt hat; wie viele aber mögen noch aufserdem zu entdecken sein!

Ausziehung der Pflanzenalkalien. Das Verfahren, die Pflanzenalkalien auszuziehen und zu reinigen, geschieht nach gewissen allgemeinen, für die meisten geltenden Vorschriften, wiewohl diese häufig abgeändert werden nach den verschiedenen Körpern, mit denen die Basen gemengt vorkommen.

Diese Basen sind mit sehr wenigen Ausnahmen in Wasser schwer oder unlöslich, während die Salze, welche sie mit Säuren bilden, darin auflöslich sind. Wiewohl sie gewöhnlich mit organischen Säuren, seltener mit Phosphorsäure, verbunden vorkommen, und sie in diesen Verbindungen in Wasser auflöslich sind, so pflegt man doch, um sie um so sicherer auszuziehen, dem zum Ausziehen anzuwendenden Wasser vorher Schwefelsäure oder Salzsäure, seltener Acetylsäure beizumischen. Der Pflanzenstoff wird mit diesem sauren Wasser so lange ausgezogen, bis man bemerkt, dass eine neue Portion davon, wenn sie eine Weile mit der Substanz in Berührung gewesen ist,

nicht mehr die Eigenschaft erhält, durch zweifach-kohlensaures Alkali gefällt zu werden. Die gesammelten Lösungen werden zu einem geringeren Volum verdunstet und die Salzbasis daraus niedergeschlagen, entweder durch eine Lösung von kohlensaurem oder besser zweifach-kohlensaurem Alkali, oder durch Kochen der Lösung mit Kalkhydrat oder Talkerde. Diese letzteren werden häufig den Alkalien vorgezogen, weil die Pflanze eine Gerbsäure enthalten kann, die sich, wenn man ein Alkali als Fällungsmittel anwendet, mit niederschlägt und das Resultat verwickelt. Dagegen vereinigt sich die Erde mit der Gerbsäure zu einer unlöslichen basischen Verbindung, welche sich der niederfallenden Base mechanisch einmengt. Die Talkerde wird am meisten angewandt, weil es zuweilen stattfinden kann, dass die Kalkerde einen kleinen Theil von der Base in der Flüssigkeit löslich macht, welcher jedoch daraus niederfällt, wenn man die Kalkerde durch Kohlensäure aus der filtrirten Flüssigkeit niederschlägt.

Der gebildete Niederschlag enthält die Base. Er wird ausgewaschen, getrocknet und dann mit starkem oder am besten mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht, was man mehrere Male wiederholt, bis sich nichts mehr darin auflöst. Oft scheidet sich die Base daraus beim Erkalten ab, und der Rest wird dann durch Abdestilliren des Alkohols erhalten. Was der Alkohol zurücklässt, besteht häufig aus phosphorsauren Erden, oder wenn die Fällung mit Kalkerde oder Talkerde geschah, aus dem Ueberschuss von diesen Erden, mehr oder weniger verbunden mit Gerbsäure und anderen färbenden organischen Körpern.

Die so abgeschiedene Base ist sehr selten sogleich rein und farblos. Man hat viele Vorschriften zur Entfernung des Färbenden. Am gewöhnlichsten löst man die Base in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure im Ueberschuss auf und kocht die Lösung mit Thierkohle, vorher gehörig von phosphorsauren Erden befreit, bis die Farbe dadurch weggenommen ist, worauf die Base aus der abfiltrirten Flüssigkeit farblos niedergeschlagen werden kann. Durch dieses Verfahren wird allerdings in den meisten Fällen der Zweck erreicht; aber es schlägt sich auch ein guter Theil von dem aufgelösten Salze auf die Kohle nieder, gleich dem Färbenden selbst, und die Salze vieler Basen lassen sich vollständig aus der Flüssigkeit

ausfällen, wenn man dabei nur eine hinreichende Quantität Kohle anwendet. Diese Reinigungsmethode muss man also möglichst zu vermeiden suchen; jener Uebelstand dabei ist erst ganz neuerlich bemerkt worden. Wenn ich im Folgenden die Reinigung mit Kohle als Vorschrift anführe, so hat dies darin seinen Grund, dass ich die Vorschriften mittheilen muss, wie sie angegeben worden sind, ohne das Mangelhafte oder weniger Gute nach eigner Erfahrung durch Besseres ersetzen zu können.

Eine andere Methode besteht darin, dass man ein solches gefärbtes Salz, nachdem es vorher genau mit einem Alkali gesättigt worden ist, mit frisch gefälltem Hydrat von Thonerde oder von Eisenoxyd digerirt, welche häufig den Farbstoff in eine unlösliche Verbindung aufnehmen, so dass dadurch die Lösung farblos oder wenig gefärbt wird.

Eine dritte Methode besteht darin, dass man die gefärbte Base in verdünnter Acetylsäure auflöst, die Lösung mit basischem acetylsaurem Bleioxyd vermischt, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht, dann noch einen geringen Ueberschuss von dem Bleisalze hinzufügt, filtrirt und das Bleioxyd aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt. Das Schwefelblei vereinigt sich dann mit dem Reste des Farbstoffs, so dass die Flüssigkeit beim Filtriren farblos abfliefst. Anstatt des Bleisalzes kann man auch Zinnchlorür anwenden.

Nach einer vierten Methode schlägt man die Base mit Gallusgerbsäure nieder, wäscht den Niederschlag und löst ihn in Alkohol, fällt die Lösung mit acetylsaurem Bleioxyd, filtrirt und fällt den Ueberschuss von zugesetztem Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff aus; oder man vermischt die noch feuchte gerbsaure Base mit Kalkhydrat im geringen Ueberschuss, reibt das Gemisch sehr genau mit Wasser zusammen, trocknet es dann ein und kocht die dabei in Freiheit gesetzte Base mit Alkohol aus.

Eine andere Methode endlich ist, dass man die Base aus der Lösung ihres gefärbten Salzes mit einer Lösung von zweifach Jodkalium ausfällt, wodurch eine entsprechende Verbindung der Base mit Jod niedergeschlagen wird, aus welcher sie dann auf die weiter unten anzugebende Weise abgeschieden wird.

Hat man auf die eine oder andere Weise ein reines Salz

erhalten, so fällt man die Base aus der Lösung desselben durch Alkali, löst den Niederschlag in Alkohol auf und krystallisirt, wenn die Base Krystallform annehmen kann.

Allgemeine Eigenschaften der Pflanzenalkalien. Die Pflanzenalkalien haben unter sich eine grofse Aehnlichkeit in den Eigenschaften. Die meisten sind farblos; aber einige sind gefärbt, gelb, roth, seltener blau oder braun. Die meisten krystallisiren, wiewohl diese Eigenschaft einigen fehlt, welche dann entweder amorphe Pulver oder flüssig sind und dann wie flüchtige Oele aussehen. Ihr Geschmack ist im Allgemeinen bitter, aber mehrere von ihnen, welche in Wasser so gut wie unlöslich sind, zeigen wenig Geschmack auf der Zunge, wenn sie sich im freien Zustande befinden; die Alkohollösungen derselben jedoch schmecken bitter und ihre Salze noch bitterer. Die nicht flüchtigen Basen sind geruchlos, aber die flüchtigen können einen selbst starken Geruch haben, welcher dann einer jeden Basis eigenthümlich und im Allgemeinen widrig ist. Ein grofser Theil dieser Basen macht geröthetes Lackmuspapier wieder blau, sehr wenige zeigen alkalische Reaction auf Curcuma; durch ein mit der rothen Farbe von Dahlienblumen gefärbtes Papier wird die alkalische Eigenschaft ebenfalls bei vielen solchen Basen entdeckt, welche nicht auf geröthetes Lackmuspapier wirken. Einigen Basen mangelt völlig das Vermögen, alkalisch zu reagiren, selbst auf das Dahlien-Pigment. Man prüft ihr Reactionsvermögen am besten in ihrer Lösung in Alkohol. Zeigt sich dann nicht sogleich die Reaction, so kommt sie häufig zum Vorschein, wenn der Alkohol davon abdunstet.

Die meisten dieser Basen sind in Wasser so gut wie unlöslich, aber einige lösen sich selbst in kaltem Wasser leicht auf, deren Anzahl jedoch sehr beschränkt ist. Viele werden wenig von kaltem, aber in viel gröfserer Menge von siedendem Alkohol aufgelöst, und im Allgemeinen um so mehr, je wasserfreier derselbe ist. Gewisse Basen lösen sich in Aether auf, andere dagegen nicht. Wenn mehrere Basen zusammen in einer Pflanze vorkommen, so ist es sehr oft der Fall, dass der Aether die eine davon auflöst, und die andere ungelöst zurücklässt, wodurch es oft leicht wird, sie zu trennen.

Mit Säuren vereinigen sie sich zu Salzen, welche im Allgemeinen von Wasser leicht aufgelöst werden, zuweilen auch

von Alkohol und von Aether. Diese Salze haben einen bitteren Geschmack, häufig unerträglich bitter, und dieser Geschmack ist deutlich derselbe wie der der Base, aber um Vieles stärker. Bei den Salzen von unorganischen Basen ist es gewöhnlich, dass durch die Sättigung mit der Säure der Geschmack der Base neutralisirt wird; hier findet das Gegentheil statt. Die Ursache davon liegt darin, dass der Geschmack dem Paarlinge angehört, so dass, wenn das Ammoniak mit einer Säure ein Salz bildet, und dieses leicht löslich ist, der Geschmack des Paarlings um so viel stärker hervorkommt, weil der Paarling auf keine Weise an der Sättigung der Säure Theil nimmt, sondern nur ein unabscheidbarer Begleiter des Salzes ist. Von den Salzen gewisser Basen krystallisiren die meisten, von denen anderer kann man kaum bei einem einzigen Spuren von Krystallisation erhalten. Die Salze von den Basen, welche alkalisch reagiren, sind gewöhnlich völlig neutral; dagegen zeigen die Salze von schwächeren Basen eine saure Reaction, gleichwie z. B. die Metalloxydsalze. Einige dieser Basen haben Neigung basische Salze zu bilden, andere geben auch Salze mit einem Ueberschuss an Säure.

Bei der Vereinigung mit *Wasserstoffsäuren* fügt sich der Wasserstoff von diesen zu dem Ammoniak in der Base, wodurch sich dasselbe in Ammonium verwandelt, ganz so, wie dieses stattfindet, wenn das Ammoniak in freiem Zustande ist. Die freien Basen condensiren Salzsäuregas, oft mit vieler Heftigkeit, so dass die Masse sich dadurch erhitzt, wobei neutrales Chlorammonium gebildet wird, verbunden mit dem Paarling der Base. In einigen Fällen kann das auf diese Weise entstandene Salz noch eine neue Portion von dem Gase condensiren und sich dadurch in ein saures Salz verwandeln. Man wandte eine Zeit lang die Gewichtsvermehrung, welche eine wasserfreie Base durch Sättigung mit Salzsäuregas erleidet, an, um das Atomgewicht derselben zu bestimmen. — Wird die Lösung eines Salzes von einer dieser Basen mit einer Lösung von Zweifach-Jodkalium vermischt, so bildet sich in der Flüssigkeit ein Kalisalz, während sich ein dunkelbrauner Niederschlag bildet, bestehend aus Zweifach-Jodammonium, verbunden mit dem Paarling der Base. Diese Verbindungen sind so schwer löslich in Wasser, dass die Base dadurch vollständig niedergeschlagen wird. Sie werden auch erhalten, wenn

man die Base mit freiem Jod behandelt, aber dann entsteht immer eine solche Umsetzung in den Bestandtheilen der Base, dass sich das Ammoniak in Ammonium verwandelt; man erhält eine schwer lösliche höhere Jodverbindung, eine in der Flüssigkeit aufgelöste Verbindung von Einfach-Jodammonium mit dem Paarling der Base, und aufserdem Verwandlungsproducte von dem Theil derselben, welche den Wasserstoff zur Bildung von Ammonium in dem anderen Theile hergegeben hat. Diese Verbindungen wurden von Pelletier entdeckt. Nachher lehrte sie Bouchardat ohne partielle Zerstörung der Base durch Zweifach-Jodkalium darstellen, wobei er sie so unlöslich fand, dass er Zweifach-Jodkalium als das beste Mittel empfiehlt, um aus einer mit anderen Stoffen gemengten Auflösung eines Pflanzenalkali's dieses auszufällen, ohne Verlust und ganz rein. Diese Niederschläge sind in Wasser unauflöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, aber sie lösen sich in siedendem Alkohol auf und schiefsen daraus beim Erkalten in gelben Blättern an. Verdünnte Säuren zersetzen sie nicht, und Alkalien erst im Sieden. Aber da das Alkali, um sich mit dem Jod zu vereinigen, Sauerstoff abgeben muss, so wirkt dieser auf die Zusammensetzung des Paarlings in der Base ein, wodurch dann ein Theil davon verwandelt wird. Man muss daher die Base daraus auf andere Weise abscheiden, was geschieht, wenn man die Verbindung mit Wasser vermischt, einige Tropfen von einer freien Säure hinzufügt und Feilspäne von Zink oder von Eisen hineinlegt. Das Metall vereinigt sich mit dem überschüssigen Jod, und das Ganze wird aufgelöst. Aus der Lösung wird dann sowohl das Pflanzenalkali als auch das Metalloxyd durch Ammoniak niedergeschlagen und aus dem gewaschenen Niederschlage das Pflanzenalkali durch Alkohol ausgezogen, welcher das Metalloxyd zurücklässt.

Wenn sich diese Basen mit *Sauerstoffsäuren* vereinigen, so eignet sich das Ammoniak die Bestandtheile von 1 At. Wasser an, wodurch es in Ammoniumoxyd verwandelt wird, welches die Sauerstoffsäure zu einem Ammoniumoxydsalz sättigt, mit dem der Paarling in Verbindung bleibt. Mehrere von diesen Basen vereinigen sich mit *Wasser*, theils mit 1 Atom zu einem gepaarten Ammoniumoxyd, theils mit mehreren Atomen zu einem Hydrat von dem gepaarten Ammoniumoxyd. Eigentlich sind es diese Basen, welche die stärkeren alkalischen

Reactionen ausüben. Bei einigen hat man die Bemerkung gemacht, dass das Hydratwasser in einer niedrigeren Temperatur weggeht, als das Wasseratom, welches das Ammoniak in Ammoniumoxyd verwandelt hat. Bei den meisten ist dies nicht Gegenstand einer Untersuchung gewesen.

Die Basen werden aus der Lösung ihrer Salze durch Alkalien und alkalische Erden abgeschieden. Einige derselben fällen Thonerde und Eisenoxyd aus. Mit dem gröfsten Theile der Oxyde von den eigentlichen Metallen haben sie ein so fast gleiches Vereinigungsstreben, dass sie das Metalloxyd nicht ausfällen, aber das Oxyd auch nicht sie ausfällt. So z. B. lassen sich ihre Auflösungen mit basischem acetylsauren Bleioxyd vermischen, ohne dass sie durch den Ueberschuss von Bleioxyd ausgefällt werden. Einige von diesen Basen treiben in trockener Gestalt und unter Beihülfe von Wärme Ammoniak aus Salmiak aus, aber dies ist durchaus nur eine Wirkung der Wärme, welche die flüchtigste Base in Gas verwandelt und die weniger flüchtige mit dem elektronegativen Körper vereinigt, ein gewöhnliches Phänomen bei mehreren anderen Basen, die schwächer als Ammoniak sind.

Das Verhalten der Pflanzenalkalien zu zwei organischen Säuren verdient hier näher angeführt zu werden, nämlich:

1. Zu *Tartrylsäure.* Bekanntlich werden die tartrylsauren Salze gewisser Basen durch kaustische Alkalien gefällt, während dieses mit anderen entweder nicht stattfindet, oder sich der zuerst entstandene Niederschlag wieder auflöst, wenn mehr von dem kaustischen Alkali hinzugesetzt wird. Oppermann hat gezeigt, dass dieselbe Verschiedenheit auch unter den Pflanzenalkalien stattfindet, so dass gewisse davon aus ihrem Salze mit Tartrylsäure gefällt werden, während andere dagegen in der Lösung zurückgehalten und durch das Alkali nicht ausgefällt werden. Dieses kann eine anwendbare Methode werden, um zusammen vorkommende Basen zu trennen. Z. B. fand Oppermann, dass aus einem Gemische von Strychnin und Brucin das erstere gefällt wird, aber nicht das letztere, wenn man das tartrylsaure Salz mit Kalihydrat im Ueberschusse vermischt. Von Chinin und Cinchonin wird, wenn sie zusammen vorkommen, das Chinin zurückgehalten, aber das Cinchonin niedergeschlagen. Morphin und Narcotin werden auf dieselbe Weise dadurch geschieden, dass das erstere auf-

gelöst bleibt und das letztere ausgefällt wird. Oppermann hat dieses Verhalten nur bei sehr wenigen Basen untersucht, es ist sehr wichtig, dass es bei allen geprüft werde, und dass es bei der Entdeckung neuer Basen einer der Hauptpunkte wird, welche zu untersuchen sind.

2. Zu *Gerbsäuren und vorzüglich zu Gallusgerbsäure.* Die Gerbsäuren und vorzüglich die letztere fällen die Pflanzenalkalien aus ihren Auflösungen fast vollständiger aus, als irgend ein anderes Fällungsmittel, und sie eignen sich daher vortrefflich, sowohl um ihr Vorhandensein zu entdecken, als auch um sie einigermafsen vollständig zu fällen. Die von der lebenden Natur hervorgebrachten Pflanzenalkalien werden sämmtlich durch Gallusgerbsäure niedergeschlagen. Unter den künstlich hervorgebrachten ist nur eine Base, welche nicht dadurch gefällt wird. Da diese Verbindungen von den verschiedenen Basen unter einander in den Eigenschaften so ähnlich sind, dass das, was von der einen gesagt wird, auch für sie alle gilt, so will ich hier an einem Orte der Verbindungen der Gallusgerbsäure mit Pflanzenalkalien erwähnen, um dies nicht bei einem jeden wiederholen zu müssen.

Zur Ausfällung dieser Basen wendet man am besten reine Gallusgerbsäure an. Man kann dazu auch eine Infusion von Galläpfeln anwenden, wenn sie frisch bereitet ist; aber hat man auch eine farblose Lösung von der Base, so erhält man dann doch einen gefärbten Niederschlag. War die Galläpfelinfusion einige Zeit aufbewahrt worden, so hat sie die Eigenschaft verloren, gewisse Basen zu fällen, wiewohl sie dann noch andere fällt. Eine solche muss daher nicht angewandt werden, weil sie Irrthümer veranlassen kann.

Die Verbindungen der Gallusgerbsäure sind von O. Henry studirt worden. Von der reinen Säure gebildet, sind sie farblos, von Galläpfelinfusion gelblich; in der Luft trocknen sie zu einem Pulver, welches chemisch gebundenes Wasser enthält und sehr oft schimmelig riecht; bei gelinder Hitze schmelzen sie zu einer harzähnlichen Masse, welche in der Wärme Perlmutterglanz hat und weich ist, in der Kälte dagegen spröde und leicht zu pulvern ist. In kaltem Wasser sind sie fast unlöslich, in siedendem werden sie aber in bemerklicher Menge aufgelöst; die Lösung schmeckt zusammenziehend, und setzt beim Erkalten das Aufgelöste in Gestalt einer harzähnlichen

Masse ab, die auf der Oberfläche des Wassers schwimmt. Auch von siedendem Alkohol von 0,88 specif. Gewicht und darunter werden sie aufgelöst; die Lösung wird von Wasser gefällt. In Aether sind sie wenig löslich. Die Auflösung schmeckt mehr zusammenziehend als bitter, und hinterlässt nach dem Abdampfen die Verbindung unkrystallisirt. Auch von einigen verdünnten Säuren werden sie gelöst. In der Luft werden sie auf Kosten des Sauerstoffs der letzteren, unter Bildung von Kohlensäuregas, langsam in gallussaure Salze verwandelt, und werden dann zum grofsen Theil von Wasser gelöst. Von den Hydraten der Erden oder Metalloxyde werden diese gallusgerbsauren Basen zersetzt, und die freigewordene Pflanzenbase lässt sich alsdann mit Alkohol ausziehen. Von Leimsolution werden sie zersetzt, aber nicht so vollständig, dass die Basen rein und krystallisirt erhalten werden könnten. Diese gefällten gallusgerbsauren Salze sind nach Henry's Versuchen sämmtlich zweifach-gerbsaure.

Doppelsalze. Dieselbe Neigung, welche die Salze von nicht gepaartem Ammonium haben, um sich mit Salzen von Kupfer, Quecksilber, Silber, Platin, Gold und vielleicht von noch mehreren Metallen zu Doppelsalzen zu vereinigen, besitzen auch die Salze von Pflanzenalkalien. Diese Doppelsalze werden durch Vermischung der einfachen Salze gebildet und dabei dann theils niedergeschlagen, theils aus der nachher concentrirten Lösung krystallisirt erhalten. Von diesen Doppelsalzen hat das mit Platinchlorid die gröfste Merkwürdigkeit, weil man es jetzt allgemein zur Bestimmung des Atomgewichts der Basen anwendet. Diese Platindoppelsalze werden am besten aus der Verbindung der Base mit Salzsäure bereitet, indem man sie mit einer Lösung von Platinchlorid vermischt. Man muss immer ein wenig überschüssige Salzsäure hinzusetzen, theils weil sie nicht auf die Zusammensetzung des Salzes einwirkt, theils weil diejenigen Basen, welche basische und lösliche Salze bilden, z. B. Chinin, eine Portion von der Base gemengt mit dem Platindoppelsalz ausfällen. Man muss ferner einen Ueberschuss von Platinchlorid zu vermeiden suchen, weil er in vielen Fällen zersetzend auf den Paarling in dem Doppelsalze einwirkt, welches dann bei der Analyse variirende Resultate giebt.

Man kann diese Doppelsalze mit Platinchlorid auch aus

den Auflösungen der Verbindungen dieser Basen mit Sauerstoffsäuren niederschlagen, aber dann ist immer ein Zusatz von Salzsäure nothwendig, weil sich Sauerstoffsäuren nur schwierig mit Platinoxyd vereinigen, welches gebildet werden muss, wenn das Pflanzenalkali das Chlor von dem Platin aufnimmt. Diese Platindoppelsalze sind, gleichwie der Platinsalmiak, gelb, aber in verschiedenen Abstufungen, meistens schwer löslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in siedendem, selten löslich in Alkohol und durchaus nicht löslich in Aether und in einem Gemenge von Aether und Alkohol. Viele derselben können krystallisirt erhalten werden, wenn man die Lösungen warm vermischt, oder wenn man sie in siedendem Wasser auflöst, woraus sie beim Erkalten wieder anschiefsen. Die Krystalle sind dann meistens wasserfrei. Sie bestehen, mit höchst wenigen Ausnahmen, aus 1 At. von jedem Salze. Wird ein bestimmtes Gewicht von einem solchen Doppelsalze, welches als Pulver bei + 100° getrocknet worden ist, verbrannt, so bleibt zuletzt reines Platin zurück, welches gewogen werden kann. Dann verhält sich das Gewicht des Platins zu dem des verbrannten Salzes, wie das Gewicht von 1 At. Platin zu dem Atomgewicht des Doppelsalzes. Zieht man von dieser Atomgewichtszahl das Gewicht von 1 Aequiv. Wasserstoff, womit das Ammoniak in der Base zu Ammonium verbunden war, von 3 Aequiv. Chlor und von 1 At. Platin ab, welche alle 3 zusammen 2574,40 betragen, so ist das, was das Atomgewicht des Doppelsalzes mehr wiegt, das Atomgewicht der wasserfreien Base. Liebig wandte zuerst, 1838, diese Methode an, um mit Zuverlässigkeit die Atomgewichte der Pflanzenalkalien zu bestimmen, und erst seit dieser Zeit haben wir einigermafsen zuverlässige Begriffe von ihrer Zusammensetzung bekommen.

Aber aufser dieser Nachahmung in den chemischen Verhältnissen der Ammoniumsalze zeigen die Pflanzenbasen noch eine andere. Es ist nämlich bekannt, dass sich die Salze von Kupfer, Quecksilber, Silber, Platin u. s. w. mit Ammoniak zu mehr oder weniger schwer löslichen Körpern vereinigen. Auch diese werden von Pflanzenalkalien hervorgebracht, wenn man die Lösungen dieser Salze mit einer Lösung von der Base in Alkohol vermischt. Das Ammoniak darin hat seinen chemischen Charakter behalten, aber es nimmt den Paarling mit in die chemische Verbindung. Ich bemerke in Betreff dieser Ver-

bindungen, dass sie nicht Doppelsalze, sondern nur Verbindungen von dem Pflanzenalkali mit dem Salze sind.

In einigen von den stärkeren Pflanzenalkalien lässt sich das Ammoniak auch durch Wasserstoffsulfid in Schwefelammonium verwandeln, welches sich nachher mit Wasserstoffsulfid zu einem in Wasser löslichen Schwefelsalz vereinigt. Aber diese Schwefelsalze haben wenig Beständigkeit und sind bis jetzt nur in aufgelöster Form bekannt. Inzwischen sind erst sehr wenig Versuche angestellt worden, um sie hervorzubringen.

Zuletzt habe ich noch hinzuzufügen, dass einige Fälle bekannt sind, in welchen ein Salz von einer Pflanzenbase auf eine solche Weise verwandelt wird, dass 1 Aequiv. Wasserstoff aus dem Ammoniak der Base mit 1 At. Sauerstoff aus der Säure zu Wasser zusammentritt, so dass dadurch ein Amid von der Säure entsteht, mit welchem der Paarling in Verbindung bleibt.

Die *Zusammensetzungsart* der Pflanzenalkalien war im Anfange nicht so leicht zu ahnen. Durch Analysen fand man bald, dass sie alle Stickstoff enthalten, und Robiquet vertheidigte die Ansicht, dass das Basische darin Ammoniak sei. Aber da man aus ihnen das Ammoniak nicht anders ausscheiden konnte, als durch trockene Destillation oder durch solche Operationen, welche aus stickstoffhaltigen Körpern im Allgemeinen neugebildetes Ammoniak entwickeln, so führte Robiquet's Ansicht doch nicht zu einem richtigen Begriff, so dass sie nicht mit Beifall angenommen wurde. Aber als man dann von einer anderen Seite versuchte, sie als basische Oxyde zu betrachten, so wollte auch diese Ansicht nicht zu gewöhnlichen Verhältnissen von Salzen passen, wo der Sauerstoff der Säure bekanntlich ein Multiplum von dem der Base ist. Dagegen fand man in einigen der analysirten Salze von Pflanzenalkalien, dass der Sauerstoff der Base theils eben so grofs als der in der Säure war, oder theils dass die Anzahl der Sauerstoffatome in der Base gröfser war als die in der Säure, und zuletzt fand man solche Basen, welche gar keinen Sauerstoff enthalten.

Liebig bemerkte 1830 bei der Analyse einiger von diesen Basen, dass ihre Sättigungscapacität im Verhältniss zu ihrem Stickstoffgehalte stehe, und dass die Quantität von einer dieser Basen, welche 1 At. Schwefelsäure sättigt, 1 Aequivalent

Stickstoff enthalte. Er bemerkte ferner, dass 1 At. von diesem schwefelsauren Salze nach völligem Austrocknen 1 At. Basis, 1 At. Säure und 1 At. Wasser enthielt, ganz so wie in den Ammoniaksalzen, wenn man die Base als Ammoniak und nicht als Ammoniumoxyd betrachtet, so dass man daraus wohl vermuthen konnte, dass der Stickstoff in der Base mit Wasserstoff zu Ammoniak verbunden sei; aber er bemühete sich, durch verschiedene, zum Theil sehr sinnreiche Versuche zu zeigen, dass diese Ansicht nicht die richtige sein könne; denn 1) könne das Ammoniak aus diesen Basen auf keine andere Weise als durch Zerstörung der Base abgeschieden werden, und 2) erhalte man, beim Vermischen von cyansaurem Silberoxyd mit den Salzen von Pflanzenalkalien mit Salzsäure Chlorsilber und cyansaure Pflanzenbasen; wäre aber das Basische darin Ammoniak, so hätte sich cyansaures Ammoniak bilden müssen, von dem es bekannt ist, dass es sich in seiner Auflösung durch gelindes Erwärmen in Urenoxyd-Ammoniak (Harnstoff) umsetzt. Aber als die Verbindung von der Pflanzenbase in der Wärme mit Wasser behandelt wurde, konnte kein Urenoxyd-Ammoniak entdeckt werden; sondern die Pflanzenbase wurde wieder erhalten und die Cyansäure allein zerstört, ganz so, wie wenn sie mit einer Sauerstoffbase verbunden gewesen wäre. Zu der Zeit, wo diese Versuche angestellt wurden, war es jedoch noch nicht möglich einzusehen, dass alles dieses nicht zu dem von Liebig vermutheten Resultate führen konnte. Das Urenoxyd-Ammoniak ist nämlich eine analoge Basis, ein gepaartes Ammoniak, aber von leicht zerstörbarer Art. Befindet sich das Ammoniak bereits schon mit einem Paarling durch eine stärkere Vereinigungskraft gebunden, so ist es auch nicht zu erwarten, dass es diesen abgeben werde, um sich mit dem neuen zu vereinigen, welcher dann auf Kosten der Bestandtheile der Cyansäure hervorgebracht werden müsste. Das Endresultat des Versuches entsprach also vollkommen der Ansicht von der Base, dass diese ein gepaartes Ammoniak sei, wiewohl es damals damit im Widerspruche zu stehen schien. 3) Suchte Liebig etwas später darzulegen, dass schwefelsaures Strychnin ohne das Wasseratom erhalten werden könne, welches darin enthalten sein müsste, im Fall man es als schwefelsaures Ammoniumoxyd enthaltend betrachten wollte. Aber Regnault zeigte einige Jahre nachher, dass dies ein Irrthum

sei, indem er darlegte, dass in die Salze der Pflanzenbasen mit Sauerstoffsäuren stets 1 At. Wasser eintrete, welches nicht ohne Zerstörung des Salzes daraus zu entfernen sei, und dass in ihren Verbindungen mit Wasserstoffsäuren der Wasserstoff der letzteren stets als ein Bestandtheil des Salzes eingehe.

Auf den Grund von Liebig's Untersuchungen suchte ich schon 1837 darzulegen, dass diese Basen Verbindungen von Ammoniak mit organischen Körpern seien, welche bei den Vereinigungen der Säuren mit diesen Basen zu Salzen zurückblieben, ohne von den Basen abgeschieden zu werden. Der Begriff von gepaarten Verbindungen war damals noch nicht so in's Klare gebracht, dass diese Verbindungsweise einen eigenen Namen hätte erhalten können. Die Richtigkeit dieser Ansicht ist nachher mit positiven Beweisen dargelegt worden, indem es glückte, durch unmittelbare Vereinigung des Ammoniaks mit einem anderen Körper, welcher dabei als Paarling auftritt, ähnliche Salzbasen hervorzubringen, wovon ich mehrere Beispiele unter den künstlich hervorgebrachten Pflanzenalkalien anführen werde. Sie ist demnach jetzt als völlig erwiesen anzusehen.

Es verdient jedoch bemerkt zu werden, dass sie niemals angenommen worden ist. Seit einem Jahrzehent hatte man hinreichende Gründe erlangt, das Verhältniss einzusehen, seit mehreren Jahren konnte man es als völlig bewiesen betrachten, und dennoch, wenn man meine Darstellungen über diesen Gegenstand und eine Anspielung auf diese Ansicht von Will ausnimmt, hat doch keiner der Chemiker, welche sich mit Untersuchung dieser Basen beschäftigt haben, sie unter dieser Form dargestellt. Während derselben Zeit entstand die metaleptische Typen-Theorie, entwickelte sich und wurde fast allgemein angenommen, ohne gegründet zu sein, und es wurden die Substitutionsphänomene, welche bei diesen Basen stattfinden, als ein Umsturz des theoretischen Lehrgebäudes der Chemie erklärt, wiewohl man nur nöthig gehabt hätte, die Zusammensetzungsart dieser Basen richtig zu beurtheilen, um in dem Sinne dieses Lehrgebäudes die einfachen Auswechselungen, welche in den Pflanzenbasen vorgehen, einzusehen und zu erklären, wie ich weiter unten zeigen werde.

Paarlinge der Pflanzenalkalien. Nachdem es im Vorhergehenden dargelegt worden ist, dass diese Basen aus Ammoniak

bestehen, gepaart mit einem nach Art der organischen Natur zusammengesetzten Körper, so bleibt noch übrig, mit einigen Worten dieser Paarlinge zu erwähnen. Es sind nur erst sehr wenige derselben in ihrem von Ammoniak getrennten Zustande bekannt geworden, aber ihre empirische Zusammensetzung erfährt man leicht, wenn man von den einfachen Grundstoffen, welche 1 At. von der Pflanzenbase ausmachen, 1 Aequiv. Ammoniak abzieht. Was dann übrig bleibt, drückt die empirische Zusammensetzung des Paarlings aus. Aber diese ist häufig von mannigfach verschiedener Art. In einigen ist der Paarling ein Kohlenwasserstoff, vielleicht ein zusammengesetztes Radical, in anderen ist er aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zusammengesetzt. Diese Basen enthalten also keinen Sauerstoff. Die gröfsere Anzahl der Paarlinge besteht aber aus einem organischen Oxyde, zusammengesetzt entweder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Es ist unmöglich zu bestimmen, in welcher Form sich der Stickstoff in diesen Oxyden befindet; aber wenn wir die Analogie von den sogenannten Platinbasen, worin das Ammoniak mit einer organischen Verbindung gepaart ist, welche deutlich Amid $= NH^2$ enthält, zur Bildung eines Urtheils zu Grunde legen, so erscheint es wahrscheinlich, dass in den Pflanzenalkalien, welche in ihrem Paarlinge 1 Aequiv. Stickstoff enthalten, dieses darin eine Amidverbindung bildet. In anderen Fällen hat es jedoch alle Wahrscheinlichkeit für sich, dass der Stickstoff in Gestalt von salpetriger Säure darin enthalten ist, verbunden mit einem Oxyd zu einem neutralen Körper. Dass ein nach Art der Salze zusammengesetzter Körper mit Ammoniak eine gepaarte Verbindung eingeht, enthält keinen Widerspruch, weil wir Paarlinge in anderen Basen finden, welche entsprechende Haloïdverbindungen sind. So kann z. B. in vielen dieser Basen der Wasserstoff nach einer gewissen Anzahl von Aequivalenten gegen Salzbilder, z. B. Chlor, ausgewechselt werden, wodurch sich der Paarling in ein Chlorür oder Oxychlorür verwandelt, ohne aus der Verbindung mit dem Ammoniak zu treten. Wenn Ammoniak mit dem flüchtigen Senföl in Berührung kommt, so vereinigen sie sich zu einer krystallisirenden Basis, und sie können dann nicht wieder von einander getrennt werden. Aber das Senföl ist das Rhodanür von einem organischen Radicale,

welches wir weiter unten unter dem Namen Allyl kennen lernen werden. In der auf diese Weise entstandenen Base, dem Rhodallin, ist also der Paarling eine Haloïdverbindung, aber von einem zusammengesetzten Salzbilder. Aus allem diesem folgt, dass die Paarlinge organische Radicale, Oxyde, vielleicht Sulfurete, amidartige Verbindungen, Haloïdverbindungen und selbst Verbindungen von einem organischen Oxyde mit einer organischen oder unorganischen Säure sein können.

Verwandlungen der Pflanzenalkalien. Die Zusammensetzungs-Veränderungen, welche bei den Pflanzenalkalien stattfinden können, betreffen hauptsächlich den Paarling, und sie geschehen eben so leicht, zuweilen noch leichter, wenn das Ammoniak darin mit einer Säure verbunden ist. Die Paarlinge können auf mehrfach verschiedene Weise verändert werden, aber dieser Gegenstand ist noch gar zu wenig studirt worden, als dass allgemeinere Ansichten darüber mitgetheilt werden könnten. Zuweilen wechselt der Paarling den einen oder anderen Bestandtheil aus und geht dann in einen anderen Körper über, der aber immer mit dem Ammoniak in Verbindung bleibt und so ein anderes Pflanzenalkali bildet. Ist der Paarling aus einer gröfseren Anzahl von Atomen der einfachen Grundstoffe zusammengesetzt, so ist es nicht selten der Fall, dass er sich in Folge der Einwirkung von Reagentien auf eine solche Weise theilt, dass mehrere neue Körper daraus entstehen, von denen einer den Paarling für das Ammoniak bildet, so dass eine neue Basis daraus hervorgeht, während die übrigen Verwandlungsproducte ammoniakfrei sind. Nach den wenigen bis jetzt darüber gemachten Erfahrungen sieht es aus, als könnte man aus den meisten Pflanzenalkalien durch gut geleitete Verwandlungsoperationen mehrere neue ähnliche, eine nach der anderen, hervorbringen.

1. *Verwandlungen durch die Luft.* In mehreren von diesen Basen ist der Paarling dem Einflusse der Luft unterworfen. Das Pflanzenalkali wird dann gewöhnlich dadurch gefärbt, und dieses findet eben sowohl statt, wenn es frei oder wenn es mit Säuren zu einem Salz verbunden ist. Die gröfsere Anzahl von diesen Basen ist jedoch nicht diesem Einflusse der Luft unterworfen. Findet eine solche Veränderung statt und färbt sich diese Base oder ein Salz derselben, so entsteht gewöhnlich eine gefärbte Basis, welche in den Salzen mit der

Säure verbunden bleibt. Zuweilen greift die Zerstörung so weit ein, dass das Product aufhört ein Paarling zu sein, so dass das Ammoniumsalz frei wird.

2. Durch *Salzbilder*. Pelletier fand 1836, dass wenn man Chlorgas in die Auflösung gewisser Basen in Salzsäure leitet, z. B. des Strychnins, Chinins, Cinchonins, sich ein weifses krystallinisches Pulver niederschlägt, welches viel mehr Chlor enthält, als das zur Bereitung angewandte Salz. Aber es glückte ihm nicht, die Zusammensetzungsart des neuen Körpers zu erforschen. Er fand ferner, dass freies Strychnin, wenn man es in Wasser aufschlämmt und Chlorgas hineinleitet, dieselbe schwer lösliche chlorhaltigere Verbindung bildet, aber aufserdem ein in der Flüssigkeit aufgelöstes Salz, welches in allen Beziehungen mit dem übereinstimmte, welches durch die directe Verbindung des Strychnins mit Salzsäure gebildet wird. Leitet man eine gröfsere Quantität Chlor hinein, als zu dieser Verwandlung erforderlich ist, so wirkt es auf die neu gebildeten Stoffe ein und zerstört auch diese, unter Bildung von ganz anderen Verwandlungsproducten. Der Schlüssel zur Erforschung dieses Gegenstandes wurde erst 1845 von Hofmann gegeben. Ein Verwandlungsproduct vom Indigo, das Isatin, giebt bei der trockenen Destillation mit Kalihydrat ein flüchtiges Pflanzenalkali, welches Anilin genannt worden ist. Wechselt man dagegen im Isatin vorher 1 Aequiv. Wasserstoff gegen 1 Aequiv. Chlor oder Brom aus, und destillirt dann das so erhaltene Chlor- oder Brom-Isatin mit Kalihydrat, so erhält man chlor- oder bromhaltige Basen, die sich zum Anilin verhalten, wie Chlor- oder Brom-Isatin zum unveränderten Isatin, worin also 1 Aequiv. Wasserstoff gegen 1 Aequiv. von den Salzbildern ausgewechselt worden ist. Sowohl Hofmann als auch Liebig glaubten, dass dieser Umstand der elektrochemischen Theorie den Todesstofs gäbe, da so ausgezeichnet elektronegative Körper, wie Chlor und Brom, den Wasserstoff in der Base auswechseln könnten, ohne dass dadurch die basischen Eigenschaften vernichtet würden. Aber keiner von diesen Chemikern schenkte der rationellen Zusammensetzung der Pflanzenalkalien einige Aufmerksamkeit, sondern sie nahmen an, dass alle Grundstoffe darin in gleichem Mafse die basischen Eigenschaften begründeten. Die von Hofmann entdeckte chlorhaltige Base war jedoch nicht die erste dieser

Art. Gros entdeckte 1838 das Platinchlorüramid-Ammoniak, welches ich schon beim Platin angeführt habe.

Hofmann's gut ausgeführte Untersuchung setzte es nun in ein klares Licht, dass der Paarling in einer Basis Wasserstoff gegen einen Salzbilder vertauschen und dadurch in eine Haloïdverbindung verwandelt werden kann, ohne seine Eigenschaft als Paarling für das Ammoniak zu verlieren, gleichwie wir gesehen haben, dass ein Paarling in Säuren auf ähnliche Weise verwandelt werden kann, ohne die Säure zu verlieren.

Hiermit war zugleich die Erklärung von Pelletier's Versuchen gegeben. Bei seinen Versuchen hatte eine solche Auswechselung stattgefunden; der schwer lösliche Körper, welcher durch das Chlor ausgefällt wurde, war das Salz von einer Basis, worin der Wasserstoff des Paarlings gegen Chlor ausgegewechselt worden ist, und deren Salze, so weit unsere Erfahrungen darüber reichen, in Wasser schwer löslich sind und, wenn sie einem noch weiter sich erstreckenden Einfluss des Chlors ausgesetzt werden, dadurch gänzlich zerstört werden. Laurent hat nachher Pelletier's Versuche bei dem Cinchoninsalze bestätigt.

Wahrscheinlich lässt sich der gröfste Theil von Pflanzenalkalien durch zweckmäfsig ausgeführte Versuche in chlor- oder bromhaltige Basen verwandeln. Dass dies aber doch nicht mit allen stattfindet, scheint aus Pelletier's Versuchen mit Brucin zu folgen, welches durch das Chlor auf andere Weise zerstört wurde. Chlor und Brom haben bei den bis jetzt bekannten Versuchen ganz gleiche Wirkungen hervorgebracht, und die Eigenschaften der chlorhaltigen Basen stimmten so vollkommen mit denen der bromhaltigen überein, dass diese von jenen nicht unterschieden werden konnten, sondern man durch die Analyse untersuchen musste, welchen Salzbilder die Base enthielt.

Dagegen haben wir im Vorhergehenden gesehen, dass Jod auf andere Weise einwirkt und mit dem Ammonium in der Base höhere Jodverbindungen bildet.

3. Durch *Säuren.* a) *Concentrirte Schwefelsäure* zerstört im Allgemeinen die Paarlinge der Basen in der Wärme, wobei die Farbe des Gemisches braun oder schwarz wird. Aber die Versuche darüber sind selten weiter erstreckt worden, als auf die Beobachtung der Farbenveränderungen.

b) *Salpetersäure*, angewandt in concentrirtem Zustande und in einer über die Sättigung der Basis hinausgehenden Quantität, zerstört in den meisten Fällen den Paarling, indem sie damit Oxalsäure und eine gepaarte Salpetersäure, z. B. Pikrinsalpetersäure, hervorbringt. Inzwischen ist auch diese Verwandlungsart nicht genau studirt worden, und man hat gefunden, dass der Paarling in einigen Basen durch einen schwächeren Einfluss der Salpetersäure eine Veränderung erleidet, ohne von dem Ammoniak abgeschieden zu werden, wodurch sich neue Pflanzenalkalien aus dem zerstörten bildeten, verschieden je nach ungleich starker Einwirkung der Salpetersäure.

c) *Schwefelsäure mit Superoxyden* bringt andere Verwandlungsproducte hervor, wovon wir ein Beispiel in der Bildung der Opiansäure kennen gelernt haben. Kocht man ein schwefelsaures Salz von einem Pflanzenalkali mit braunem Bleisuperoxyd, indem man dabei verdünnte Schwefelsäure tropfenweise hinzusetzt, bis das Pflanzenalkali gerade zerstört worden ist, so vereinigt sich die Schwefelsäure mit Bleioxyd, welches den Ueberschuss an Sauerstoff verliert, der sich dann mit den Bestandtheilen des Pflanzenalkali's vereinigt. Man prüft von Zeit zu Zeit die Lösung, ob eine davon herausgenommene kleine Quantität noch durch Ammoniak gefällt wird, woraus folgt, dass noch unzerstörte Basis übrig ist. Man vermeidet einen gröfseren Zusatz von Schwefelsäure, als zur Zersetzung der Base erforderlich ist, filtrirt die Flüssigkeit und verdunstet sie im Wasserbade bis zur Trockne, wobei dann die Verwandlungsproducte zurückbleiben. Solche Producte einiger Basen sind von Emil Marchand hervorgebracht und studirt worden. Sie sollen bei der Abhandlung derjenigen Basen angeführt werden, aus denen sie hervorgebracht wurden. Setzt man mehr Schwefelsäure hinzu, als zur Zerstörung der Base erforderlich ist, so entstehen Producte von einer weiter vorgeschrittenen Verwandlung, welche schwierig auf einem bestimmten Punkte zu erhalten sind.

4. Durch *Kalihydrat*. Kochen mit einer sehr concentrirten Lösung von Kalihydrat zerstört den Paarling in einem grofsen Theile der Basen auf eine solche Weise, dass Ammoniak frei wird und mit den Wasserdämpfen weggeht. Aber im Uebrigen ist das Specielle von dieser Verwandlung wenig studirt worden.

5. Durch *trockene Destillation* werden im Allgemeinen die nicht flüchtigen Basen zerstört unter Entwickelung von Ammoniak, begleitet mit brenzlichen Producten. Von einigen Basen werden dabei andere flüchtige Basen gebildet, worin sich das Ammoniak mit einem flüchtigen Körper gepaart befindet, aber dies geschieht eigentlich nicht eher, als wenn man Kalihydrat oder das Hydrat von einer anderen starken Basis hinzusetzt, wovon dann alle gebildete Kohlensäure aufgenommen wird, deren Vereinigung mit dem Ammoniak den Eintritt desselben in gepaarte Verbindungen verhindert. Z. B. geben Strychnin, Chinin und Cinchonin bei der trockenen Destillation mit Kalihydrat die flüchtige Base Leukolin.

Anwendung der Pflanzenalkalien. Viele dieser Basen, insbesondere ihre Salze, werden in der Heilkunde angewandt, und gehören zu unseren heroischsten Heilmitteln. Mehrere von diesen Basen sind aufserdem, selbst in sehr geringer Dosis, heftige und gefährliche Gifte. Die gröfste Anzahl derselben findet jedoch keine Anwendung und ist nur Gegenstand wissenschaftlicher Forschung.

Nomenclatur der Pflanzenalkalien. Man giebt diesen Basen empirische Namen mit der Endigung *in*, abgeleitet entweder von den Namen der Pflanzen, woraus sie erhalten werden, oder von einem anderen Umstande, der an den Ursprung der Base erinnern kann. Diese empirischen Namen sind jedoch für die wissenschaftliche Behandlung der Basen nicht ausreichend. So sagt man z. B. salzsaures Chinin, jodwasserstoffsaures Strychnin, wiewohl es bekannt ist, dass keine wasserstoffsauren Salze existiren. Dies ist eine Unrichtigkeit, welche berichtigt werden muss durch Bildung von Namen, welche auszudrücken gestatten, in welchem Zustande der basische Körper sich in der Verbindung befindet, entweder als Ammoniak, Ammonium oder Ammoniumoxyd. Ich habe im Folgenden diesen Zweck dadurch zu erreichen gesucht, dass ich den empirischen Namen eigentlich als auf den Paarling hinweisend betrachte; fügt man dann Ammoniak, Ammonium oder Ammoniumoxyd hinzu, so erhält man allerdings längere Namen, durch die man aber nicht das Gedächtniss mit neuen Synonymen zu belästigen braucht, und welche sich mit hinreichender Bestimmtheit anwenden lassen, wenn man die Verbindungen dieser Basen auszudrücken hat. Um ein Beispiel anzuführen, sage

ich *Morphinammoniak*, um die wasserfreie Base auszudrücken, *Morphinammonium*, wenn das Ammoniak darin in Ammonium verwandelt worden ist, z. B. in den Verbindungen mit Salzbildern. Anstatt des unrichtigen Ausdrucks salzsaures Morphin, sage ich *Morphin-Chlorammonium*, *Morphinammonium-Platinchlorid*. Anstatt schwefelsaures Morphin wird die wissenschaftliche Benennung *schwefelsaures Morphinammoniumoxyd*, und die Verbindung des Morphins mit Quecksilberchlorid bekommt den Namen *Quecksilberchlorid-Morphinammoniak*. Auf diese Weise drückt der wissenschaftliche Name richtig aus, was die Verbindung ist. Handelt es sich um die Base im Allgemeinen, so wende ich den Trivialnamen ohne jene Zusätze an, die dann überflüssig sind.

Symbole. Es ist eine grofse Erleichterung für die Bezeichnung zusammengesetzterer Verbindungen dieser Basen, bestimmte Symbole für ein Aomgewicht derselben zu haben. Es waren solche nach einem von mir gemachten Vorschlage schon lange im Gebrauch. Sie bestehen, ähnlich wie bei den Pflanzensäuren, aus dem ersten Buchstaben des Namens für die Base, dem man aus diesem noch einen hinzufügt, wenn Basen einerlei Anfangsbuchstaben haben, um sie unterscheiden zu können. Darüber wird ein + gesetzt, um die elektropositive Eigenschaft derselben auszudrücken, gleichwie über die Symbole der Säuren ein — gesetzt wird, als Bezeichnung ihrer elektronegativen Eigenschaft. Aber diese Symbole reichen jetzt nicht mehr hin, um auszudrücken, in welchem Zustande sich das Ammoniak in der Verbindung befindet. Ich werde daher im Folgenden andere anwenden, durch welche dieses ausgedrückt werden kann.

Der erste Buchstabe der Base, verbunden mit einem oder mehreren, um diejenigen Basen zu unterscheiden, welche mit einerlei Buchstaben anfangen, wird mit kleiner cursiver Schrift gesetzt, der erste nicht gröfser als die anderen; dies bezeichnet den Paarling, dem man dann auf gewöhnliche Art Ak für Ammoniak, Am für Ammonium und $\dot{A}m$ für Ammoniumoxyd hinzufügt, und so auf gleiche Weise bei allen. Für die bis jetzt seltenen Fälle, wo sich das Ammoniak in Gestalt von Amid befindet, wird dem Symbole des Paarlings Ad hinzugefügt. Ein Beispiel wird dieses klar machen:

mph Ak = Morphinammoniak.

mph AmCl = Morphin-Chlorammonium.

mph Am Cl + Pt Cl² = Morphinammonium-Platinchlorid.
mph Äm S̈ = Schwefelsaures Morphinammoniumoxyd.
Hg Cl + *mph* Ak = Quecksilberchlorid-Morphinammoniak.
an Ad + C̈ = Oxanilinamid (Oxanilin).

Ich komme nun zur Beschreibung der einzelnen bekannten Pflanzenalkalien.

Morphin.

Das Opium, welches der aus den verletzten Samenköpfen des Mohnes ausgeflossene, eingetrocknete Milchsaft ist, und eines der ausgezeichnetsten Mittel in der Heilkunde ausmacht, enthält mehrere Salzbasen, die sich einander sehr ähnlich sind. Die eine davon wurde schon 1803 von Derosne entdeckt, und lange Derosne's krystallisirtes Opium-Salz genannt, und die andere wurde 1804 gleichzeitig von Sertürner und Seguin aufgefunden, ohne dass jedoch damals ihre Eigenschaft als Salzbasis bemerkt wurde. Bei einer erneuerten Arbeit über das Opium erwies Sertürner 1816 diese Eigenschaften bei dem von ihm entdeckten krystallinischen Stoff, welchen er Morphium nannte, was man später in *Morphin* umgeändert hat.

Der Vorschriften zur Darstellung des Morphins giebt es viele, und es würde zwecklos sein, sie hier alle anzuführen; im Allgemeinen ist zu bemerken, dass bei den älteren derselben keine gehörige Rücksicht zur Erhaltung eines von den übrigen Basen gänzlich befreiten Morphins genommen worden ist.

Sertürner's Darstellungsweise war, das Opium mit verdünnter Acetylsäure anzurühren, die erweichte Masse so lange mit Wasser auszulaugen, als dieses noch etwas aufnahm, und die hierauf concentrirte Flüssigkeit mit kaustischem Ammoniak niederzuschlagen. Dadurch wurde das Morphin in Gestalt eines grauen Niederschlages und offenbar mit Narcotin vermischt erhalten, und war schwer von seinem Farbstoff zu befreien.

Robiquet hat vorgeschlagen, man solle die Infusion von Opium, nachdem man sie stark concentrirt hat, $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit ungefähr 2 Proc. vom Gewichte des Opiums Magnesia kochen. Diese Anwendung von Magnesia vor anderen Alkalien hat indessen keinen anderen bestimmten Vorzug, als dass ein Ueberschuss davon für die übrigen in der Flüssigkeit aufge-

lösten Stoffe unschädlich ist, was jedoch auch mit Ammoniak der Fall ist, dessen Anwendung aber Robiquet vermeiden wollte, um sich überzeugen zu können, dass die alkalischen Eigenschaften des Niederschlages nicht davon herrührten. Der auf diese Art erhaltene Niederschlag besteht aus mehreren Substanzen. Der färbende Stoff darin und eine Portion Narcotin wird mit Spiritus vini rectificatus durch Digestion bei $+ 50^{0}$ bis 60^{0} ausgezogen, worauf das Unaufgelöste mit etwas kaltem Spiritus gewaschen, ausgepresst, getrocknet und darauf mit wasserfreiem Alkohol gekocht wird, so lange sich noch bei wiederholtem Kochen mit frischem Alkohol etwas auflöst. Die kochende Flüssigkeit wird sogleich filtrirt und setzt beim Erkalten Morphin in Krystallen ab, die aber von Neuem in Alkohol aufgelöst und umkrystallisirt werden müssen, damit sie völlig farblos werden. Aber auch auf diese Art bekommt man das Morphin sehr durch Narcotin verunreinigt.

Eine von den Methoden, wodurch diese Basen am besten von einander getrennt zu werden scheinen, ist folgende: Das Opium wird mit Wasser ausgezogen, worauf man zur Extractdicke abdampft. 3 Theile von diesem Extracte werden mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Wassers angerührt und hierauf in einer Retorte mit 20 Thln. Aether vermischt. Die Retorte wird mit einer Vorlage versehen, die Masse in's Kochen versetzt, und nachdem 5 Thle. Aether überdestillirt sind, hat der in der Retorte bleibende Aether das Narcotinsalz aus dem Extracte ausgezogen, wo man dann die Operation unterbricht, den Aether, so heifs er ist, in ein besonderes Gefäfs ausgiefst, und den Theil der Aetherauflösung, der nicht vollkommen von der Extractauflösung abgegossen werden kann, mit den 5 Thln. überdestillirten Aethers abspühlt. Das übrige dünne Extract wird nach dem Erkalten mit sehr wenig Wasser verdünnt, und nach einer Weile von einem krystallinischen Niederschlage abgegossen, welcher ebenfalls hauptsächlich aus Narcotinsalz besteht. — Hierauf verdünnt man es mit noch mehr Wasser und schlägt mit kaustischem Ammoniak nieder *). Der Niederschlag wird auf's Filtrum genommen; aus der filtrirten Flüssigkeit setzt

*) Im Fall man nicht das Opiumextract mit Aether behandelt, sondern sogleich die Opiuminfusion niederschlägt, muss man, nach Hottot's Vorschrift, die freie Säure der Auflösung erst genau mit Ammoniak neutra-

sich beim Erwärmen noch eine kleine Portion Morphin ab, das man sammelt. Der mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und dann mit 3mal so viel Spiritus von 0,84, als man Opium angewendet hat, und 6 Proc. vom Gewichte des angewandten Opiums Blutlaugenkohle gekocht; die hierauf kochendheifs filtrirte Auflösung setzt beim Erkalten Morphin in farblosen Krystallen ab. Die erkaltete Flüssigkeit wird von Neuem mit dem Rückstande gekocht, so lange sich noch beim Erkalten Krystalle absetzen, worauf man den Alkohol bis auf $^{2}/_{3}$ abdestillirt und das darin noch aufgelöste Morphin sich absetzen lässt. — Man kann auch das durch Ammoniak niedergeschlagene Morphin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflösen, mit Blutlaugenkohle kochen und dann das reine Morphin durch kaustisches Ammoniak ausfällen, und es ist klar, dass, wenn man Morphinsalze bereiten will, man die Behandlung mit Alkohol nicht nöthig hat, sondern dass man das Morphin in der Säure auflöst, die Auflösung mit Kohle reinigt und zur Krystallisation abdampft.

Auf die Eigenschaft des Narcotins, von Kochsalz-Auflösung niedergeschlagen zu werden, hat Wittstock folgende Bereitungsart eines narcotinfreien Morphins gegründet: 1 Thl. gepulvertes Opium wird mit 8 Thln. Wasser, dem $^{1}/_{4}$ concentrirte Chlorwasserstoffsäure zugesetzt ist, 6 Stunden lang digerirt. Nach dem Erkalten wird die dunkelbraune Extraction abgegossen und die ganze Operation noch 2mal wiederholt. In den vermischten Extractionen werden hierauf 4 Thle. Kochsalz aufgelöst. Die milchicht gewordene Flüssigkeit klärt sich nach einigen Stunden, indem sich ein brauner, käseartiger Niederschlag absondert; die davon abgegossene Flüssigkeit hat die Farbe von Franzwein. Sie wird nun mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, etwas erwärmt und 24 Stunden stehen gelassen, worauf man den Niederschlag abfiltrirt, mit ein wenig Wasser auswäscht und trocknet. Die Menge desselben beträgt gewöhnlich $^{1}/_{4}$ vom Gewichte des Opiums. Er wird hierauf mit Alkohol von 0,82 vollständig ausgezogen, wobei $^{1}/_{3}$ vom

lisiren, wobei, neben etwas Narcotin, eine eigne fette Materie gefällt wird, welche sich auf keine andere Weise vollständig vom Morphin trennen lässt, und die bei Behandlung mit Aether von demselben ausgezogen wird.

Niederschlage zurückbleibt, der aus mekonsauren, äpfelsauren und phosphorsauren Salzen und Farbstoff besteht. Der Alkohol wird abdestillirt, wobei $\frac{1}{9}$ bis $\frac{1}{8}$ vom angewandten Opiumpulver wenig gefärbtes, krystallinisches Morphin zurückbleibt. Dasselbe kann indessen noch etwas Narcotin enthalten, zumal wenn man anfangs den Opiumauszug nicht völlig mit Kochsalz gesättigt hatte. Man löst daher das erhaltene Morphin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt und dampft zur Krystallisation ab. Das Ganze gerinnt dann zu einer federartigen Salzmasse, welche man zwischen Leinwand oder Löschpapier stark auspresst, wobei das mit der Säure nicht krystallisirende Narcotin mit der Lauge abfliefst. Durch Umkrystallisiren des so erhaltenen Morphin-Chlorammoniums erhält man ein silberweifses Salz, das durch Zersetzung mit Ammoniak, Auflösung in Alkohol und Abdampfen ein farbloses, narcotinfreies Morphin liefert.

Ein nach anderen Methoden gewonnenes, narcotinhaltiges Morphin kann man, nach Wittstock, auf folgende Arten reinigen: Man löst ein solches Gemenge in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, dampft zur Krystallisation ab, wobei nur Morphinsalz krystallisirt, welches man durch starkes Auspressen von der narcotinhaltigen, nicht krystallisirenden Mutterlauge befreit. Oder man sättigt die Auflösung des Gemenges in Chlorwasserstoffsäure mit Kochsalz, wobei die Flüssigkeit milchig wird, und das Narcotin sich nach einigen Tagen in warzenförmigen, krystallinischen Zusammenhäufungen abscheidet, worauf man das Morphin durch Ammoniak fällt. Oder endlich, man setzt zu der Auflösung des Gemenges in verdünnter Chlorwasserstoffsäure verdünnte kaustische Kalilauge; ein kleiner Ueberschuss davon löst augenblicklich das ausgeschiedene Morphin auf, während sich das Narcotin käseartig ausscheidet. Ein grofser Ueberschuss von Lauge würde, wenn sie längere Zeit mit dem Narcotin in Berührung bleibt, auch etwas von diesem auflösen, weshalb es auf jeden Fall gut ist, gleich nach Behandlung mit der Lauge die alkalische Morphin-Auflösung abzufiltriren.

Thiboumery hat auf den Umstand, dass das Morphin aufgelöst bleibt, wenn die Lösung seiner Salze mit Kalkhydrat im Ueberschuss vermischt wird, wodurch dagegen andere Basen gefällt werden, eine Methode gegründet, das Morphin von

Narcotin und Thebaïn zu befreien. In der Lösung bleibt dann Morphin mit Kalkerde verbunden, und kann daraus gefällt werden, wenn diese Erde genau mit Salzsäure gesättigt und die Lösung einige Zeit an einem kühlen Orte verwahrt wird. Couërbe giebt an, dass diese Methode, direct auf eine Opiuminfusion angewandt, das Morphin sogleich rein und bis zu 10 Drachmen aus einem Pfunde Opium liefere.

Der nach der Ausziehung mit Wasser übrig bleibende Theil vom Opium enthält noch sowohl Morphin, als Narcotin, die man durch Digestion mit verdünnter Acetylsäure auszieht, worauf man die filtrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz abdampft, zur Abscheidung der Basen mit Aether behandelt, und das in Aether unauflösliche Morphinsalz auf die erwähnte Art durch Ammoniak zersetzt. — Man hat auch vorgeschlagen, den ausgewaschenen Rückstand vom Opium zuerst mit kaustischem Ammoniak auszuziehen, das, aufser Harz und Farbstoff, die Säure aufnimmt, dann mit kaltem Spiritus auszuwaschen und zuletzt den Rückstand mit Alkohol zu kochen, welcher die Basen auflöst.

Mohr hat eine andere Bereitungsmethode des Morphins beschrieben, welche sich auf seine Löslichkeit in Verbindung mit Kalkerdehydrat gründet, und welche aufserdem den Vortheil hat, dass dabei nicht Alkohol angewandt zu werden braucht, wobei unvermeidliche Verluste an Alkohol stattfinden, welche die Bereitungskosten vermehren.

Das Opium wird in einem kupfernen Gefäfse mit der dreifachen Gewichtsmenge Wassers gekocht, bis es sich vollkommen darin zerrühren lässt, was gewöhnlich nach einer halben Stunde der Fall ist. Die Flüssigkeit wird auf ein Seihetuch von Leinwand gebracht und das Ungelöste so gut wie möglich ausgepresst. Der ausgepresste Kuchen wird noch zweimal mit gleichviel Wasser ausgekocht und ausgepresst, worauf alles Morphin vollkommen ausgezogen ist.

Die Opium-Auskochungen werden auf folgende Weise behandelt: Man löscht gebrannten Kalk ($^1/_4$ vom Gewichte des angewandten Opiums), und rührt ihn dann mit der 6- bis 8fachen Gewichtsmenge Wassers, was auf einmal aufgegossen wird, zu einer Milch an, bringt diese in's Kochen, giefst die Opiumlösung in kleinen Portionen hinein und lässt, wenn sie alle hineingekommen ist, das Gemisch einige Minuten lang kochen. Dann wird die Lösung filtrirt; die Kalkmasse ausgepresst

und noch zweimal ausgekocht. Hierbei werden die Opiumbasen durch die Kalkerde ausgefällt, das Morphin aber von der Kalkerde wieder aufgelöst und in die Lösung gebracht. Narcotin, Thebaïn u. s. w. bleiben dagegen mit dem Kalk zurück. Die Lösung wird verdunstet, bis davon noch doppelt so viel übrig ist, als das Opium wog, schnell filtrirt, bis zum Sieden erhitzt, und mit pulverisirtem Salmiak (1 Unze auf jedes Pfund Opium) vermischt, bis der ganze Kalkgehalt in Chlorcalcium verwandelt worden ist. Ein Ueberschuss von Salmiak schadet nicht. Der Niederschlag von kohlensaurer Kalkerde, welcher sich während des Verdunstens durch den Kohlensäuregehalt der Luft abscheidet, fällt das Morphin mit aus, welches mit der Kalkerde verbunden gewesen war. Dieser muss daher gesammelt und das Morphin daraus mit siedendem Alkohol ausgezogen werden.

Der Zusatz des Salmiaks hat den Zweck, die Kalkerde in Chlorcalcium zu verwandeln, wodurch das Ammoniak frei wird, welches dann leicht abdunstet und kein Morphin in Auflösung zurückhält. Dadurch wird nun Morphin ausgefällt, aber etwas gelblich, und der Niederschlag vermehrt sich beim Erkalten noch bedeutend. Die Mutterlauge enthält dann kein Morphin mehr *). Directes Kochen des Opiums mit Kalkmilch giebt ein viel stärker gefärbtes Product. Das erhaltene Morphin wird in Salzsäure aufgelöst. Diese Lösung verliert durch Behandeln mit Thierkohle zwar den gröfsten Theil ihrer Farbe, aber damit auch einen Theil Morphin, welches von der Kohle gebunden wird. Man giefst sie daher lieber in siedende Kalkmilch, welche besser als Kohle den Farbstoff bindet, filtrirt die Lösung siedend heifs und fällt sie mit Salmiak. Ist die Lösung sehr concentrirt, so fällt das Morphin sogleich in Masse nieder, aber es wird dann beim Kochen der Flüssigkeit krystallinisch. Ist sie verdünnter, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, aber nach einer Weile fangen Krystalle an sich abzusetzen, die sich dann sehr rasch vermehren, so dass die Flüssigkeit sehr bald zur Hälfte damit angefüllt ist.

*) Durch mehr Chlorcalcium kann man daraus mekonsaure Kalkerde abscheiden. Den Kalk löst man in Salzsäure auf und fällt aus dieser Lösung die anderen Basen durch Ammoniak aus. Dabei erhält man besonders viel Narcotin, welches auf diese Weise vollkommen vom Morphin geschieden wird.

In reinem isolirten Zustande aus seiner Auflösung in Alkohol angeschossen, bildet das Morphin kleine, farblose, glänzende Krystalle, deren Form zuweilen octaëdrisch ist; aber gewöhnlich sind sie rechtwinklige 4seitige Prismen mit 2seitiger Zuspitzung. Durch kaustisches Ammoniak aus einer Auflösung eines seiner Salze niedergeschlagen, bildet es weifse, käseartige Flocken, die bisweilen, indem sie sich ansammeln, krystallinisch werden. Diese Krystalle enthalten chemisch gebundenes Wasser, bei 130° vollständig abscheidbar. Die Krystalle werden dabei undurchsichtig, weifs. Weiter erhitzt schmilzt das wasserfreie Morphin ohne Zersetzung, und bildet eine gelbe, geschmolzenem Schwefel nicht unähnliche Flüssigkeit, die beim Erstarren weifs und krystallinisch wird. An offener Luft stärker erhitzt, riecht es wie Harz, raucht, und entzündet sich mit einer lebhaften, rothen und rufsenden Flamme, mit Hinterlassung unverbrannter Kohle. Nach den Versuchen von Duflos bedarf das Morphin 1000 Thle. kalten, aber nur 400 Thle. kochenden Wassers, um aufgelöst zu werden. Der aufgelöste Theil krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Die warme Auflösung stellt nicht allein die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapier wieder her, sondern färbt auch die gelbe Curcuma- und Rhabarberfarbe braun. Es wird von 40 Thln. kalten, und von 30 Thln. kochenden, wasserfreien Alkohols aufgelöst. Nach Duflos lösen 100 Thle. Spiritus von 0,83 specif. Gewicht im Sieden 7½ Thle. Morphin auf, wovon beim Erkalten wieder 2½ Thle. krystallisiren. In Aether ist es wenig oder nicht auflöslich, wodurch es ziemlich gut von Narcotin getrennt werden kann, welches sich darin ziemlich leicht auflöst. Es löst sich auch in fetten und flüchtigen Oelen auf, und kann mit Campher zusammengeschmolzen werden. Nach den Versuchen von Wittstock löst sich das reine Morphin in kaustischem Kali und Natron auf, weshalb man diese Alkalien nicht zu seiner Fällung anwenden kann, da ein hinzugekommener Ueberschuss von dem Alkali immer eine entsprechende Quantität von Morphin auflöst. Aus dieser Auflösung krystallisirt es in dem Mafse, als das Alkali aus der Luft Kohlensäure anzieht. Auch von kaustischem Ammoniak wird es aufgelöst, wiewohl in viel geringerer Menge, daher man bei der Fällung desselben durch Ammoniak keinen zu grofsen Ueberschuss davon anwenden darf. Nach Duflos lösen 117 Thle. kaustischen Ammoniaks

von 0,97 specif. Gewicht in der Wärme 1 Thl. Morphin auf, welches sich nach der Verflüchtigung des Ammoniaks wieder absetzt. — Kalkerdehydrat giebt mit Morphin, wie bereits oben erwähnt, eine lösliche Verbindung. Leitet man Kohlensäuregas in die Auflösung derselben, so fällt Morphin mit kohlensaurem Kalk untermischt nieder. Kohlensaures Alkali fällt Morphin, ohne dass ein Ueberschuss es wieder auflöst. Aber Duflos giebt an, dass wenn man ein aufgelöstes Morphinsalz zuerst mit überschüssiger Säure versetzt, und dann diese Lösung mit zweifach-kohlensaurem Alkali übersättigt, das Morphin nicht daraus niedergeschlagen wird. Die Ursache dieses Verhaltens ist nicht erforscht worden.

Die Zusammensetzung des Morphins ist Gegenstand vieler Versuche gewesen. Regnault hat sie zuerst richtig bestimmt, und seine Resultate wurden von Gregory und Will unter Liebig's Leitung bestätigt. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	35	71,956		
Wasserstoff . .	40	6,831	Ammoniak	5,816
Stickstoff . . .	2	4,792	Paarling	94,184
Sauerstoff. . .	6	16,421		

Atomgewicht = 3653,80 . $NH^3 + C^{35}H^{34}O^6$ = *mph* Ak. Der Paarling ist ein im isolirten Zustande unbekannter Körper. Das krystallisirte Morphin ist Morphinammoniumoxydhydrat = *mph* $\dot{A}k + \dot{H}$, und hat 3878,96 Atomgewicht. Die Basen, welche im krystallisirten Zustande Ammoniumoxyd und nicht Ammoniak enthalten, üben eine weit stärkere alkalische Reaction auf Pflanzenfarben aus, als die übrigen. Das Morphin reagirt daher nicht allein auf geröthetes Lackmus, sondern auch auf Curcuma und auf Rhabarber. Beim Erhitzen bis zu + 130° verwandelt es sich in Morphinammoniak, wobei 2 At. Wasser = 5,8 Proc. daraus weggehen. Die Morphinkrystalle verlieren in einer niedrigeren Temperatur Wasser und werden dadurch trübe; aber da man der rationellen Zusammensetzung keine Aufmerksamkeit widmete, so ist es nicht untersucht worden, ob in einer niedrigeren Temperatur ein wasserfreies Morphinammoniumoxyd erhalten werden kann.

Die *Morphinsalze* erhält man durch Auflösung des Morphins in verdünnten Säuren bis zur Sättigung, und Abdampfen

der Auflösung. Sie sind farblos und die meisten krystallisiren. Sie haben einen sehr scharfen und unangenehm bitteren Geschmack. Im Allgemeinen werden sie von Wasser und wasserfreiem Alkohol aufgelöst, sind aber in Aether unauflöslich. Ihre Auflösung wird von kohlensauren Alkalien gefällt; werden sie in sehr verdünntem Zustande mit Ammoniak im Ueberschuss vermischt, so entsteht kein Niederschlag, oder er löst sich wieder auf, aber beim Erwärmen setzt er sich ab. Als charakteristisch giebt man folgende Kennzeichen für das Morphin an: 1) Morphin und seine Salze, in fester Form, mit gewöhnlichem Scheidewasser übergossen, werden roth gefärbt, was nachher in Gelb übergeht; aber dies ist auch mit Strychnin, Brucin und ihren Salzen der Fall. Mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure wird es schmutzig grün. 2) Mit Jodsäure, selbst in sehr verdünntem Zustande, in Berührung gebracht, zersetzt es diese Säure unter Abscheidung von Jod (nach Serullas). 3) Mit einer Auflösung von neutralem Eisenchlorid, oder im Allgemeinen mit einem aufgelösten neutralen Eisenoxydsalze vermischt, ertheilt das Morphin oder ein Morphinsalz, nach Robinet, dem Gemische eine schöne und, nach ungleicher Verdünnung, mehr oder weniger tief blaue Farbe, welche durch zugesetzte überschüssige Säure verschwindet, aber wieder zum Vorschein kommt, wenn diese mit Alkali gesättigt wird. Die Farbe wird durch Erhitzen, durch Alkohol und durch acetylsaures Aethyloxyd, aber nicht durch Aether zerstört.

Die neutralen Morphinsalze bestehen aus 1 At. Basis und 1 At. Säure; da aber das Atom der Base bedeutend mehr wiegt, als das der Säure, so bedarf es zur Neutralisation nur einer sehr geringen Menge Säure.

Morphin-Chlorammonium (salzsaures Morphin), *mph* Am Ɛl, bildet feine Prismen oder federförmige Krystalle; es löst sich in 16 bis 20 Thle. Wassers auf, und dampft man die Auflösung zu weit ab, so gesteht sie beim Erkalten zu einer Masse. Das Salz ist in concentrirter Salzsäure unauflöslich. Giefst man daher rauchende Salzsäure auf Morphin, so findet keine Veränderung statt; ist die Säure weniger concentrirt, so geht das Morphin zu einem Coagulum zusammen, welches Morphin-Chlorammonium ist, das sich nicht eher in der sauren Flüssigkeit

auflöst, als bis die Säure mit viel mehr Wasser verdünnt worden ist. Das krystallisirte Salz enthält 6 At. Krystallwasser, welche erst beim Erhitzen daraus weggehen. Das Salz ist in Alkohol auflöslicher als in Wasser. Man kann es direct aus Opium bereiten. Wird in einer Auflösung von Opiumextract bis zur Sättigung Kochsalz aufgelöst, so wird eine Menge der in der Flüssigkeit aufgelösten Stoffe ausgefällt. Dampft man alsdann die filtrirte Flüssigkeit bis zur Trockne ab, und behandelt die Masse mit kochendem, wasserfreiem Alkohol, so löst dieser Morphin-Chlorammonium auf, welches durch Verdunsten des Alkohols krystallisirt zu erhalten ist; zugleich hat sich eine gewisse Menge mekonsaures Natron gebildet.

Morphinammonium-Platinchlorid, mph $Am\,Cl + Pt\,Cl^2$, schlägt sich nieder, wenn man das vorhergehende Salz mit Platinchlorid vermischt, in Gestalt eines gelben Pulvers, welches 19,782 Procent Platin enthält.

Morphin-Jodammonium (jodwasserstoffsaures Morphin), ist wenig löslich und schlägt sich nieder, wenn man Jodkalium zu einem aufgelösten Morphinsalze mischt. In heifsem Wasser ist es löslich und beim Erkalten krystallisirt es.

Diese beiden Morphinsalze bilden, nach Calliot, mit dem Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid eigenthümliche Doppelsalze, die in käseartigen Flocken gefällt werden.

Morphin-Rhodanammonium ist eine in Wasser lösliche Verbindung. Die Lösungen der Morphinsalze werden daher nicht durch Rhodankalium getrübt.

Schwefelsaures Morphinammoniumoxyd (schwefelsaures Morphin). a) *Neutrales, mph* $\dot{A}m\,\dddot{S}$, krystallisirt in feinen, seideglänzenden, locker zusammenhängenden Nadeln, welche 5 At. Krystallwasser enthalten, die erst bei $+120^0$ völlig weggehen, welche aber aus der Luft allmälig wieder aufgenommen werden. b) *Saures, mph* $\dot{A}m\,\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, schiefst aus der Lösung des vorhergehenden Salzes an, wenn man sie mit Schwefelsäure versetzt und dann freiwillig verdunsten lässt. Durch Aether kann die freie Schwefelsäure in der Mutterlauge von den Krystallen abgewaschen werden.

Salpetersaures Morphinammoniumoxyd (salpetersaures Morphin). Wird Morphin bis zur Sättigung in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, so erhält man ein neutrales Salz, welches nach dem Abdampfen in sternförmig zusammengehäuften Krystallen

anschiefst. Es bedarf nur das $1\frac{1}{2}$fache seines Gewichts Wassers zur Auflösung.

Phosphorsaures Morphinammoniumoxyd schiefst in Würfeln an, und mit Ueberschuss an Säure in strahligen Bündeln.

Chlorsaures Morphinammoniumoxyd krystallisirt in regelmäfsigen Prismen.

Mit *Jodsäure* lässt sich das Morphin nicht verbinden, indem sich beide Körper gegenseitig zersetzen, und die Flüssigkeit sich durch abgeschiedenes und aufgelöst bleibendes Jod gelb färbt oder selbst Jod absetzt, wenn sie concentrirt ist.

Kohlensaures Morphinammoniumoxyd entsteht, nach Choulant, wenn ein Gemenge von Morphin und Wasser mit Kohlensäuregas übersättigt wird, wobei sich das Morphin auflöst; war die Auflösung gesättigt, so schiefst das Salz bei künstlicher Abkühlung in kurzen prismatischen Krystallen an, die in 4 Thln. Wassers auflöslich sind. Nach Anderen soll das Morphin von kohlensaurem Natron in Flocken gefällt werden, die nach einigen Tagen Krystallform annehmen; aber Sertürner giebt an, dass das Morphin ohne Kohlensäuregehalt sowohl von kohlensaurem, als zweifach-kohlensaurem Kali gefällt werde, und dass nur, wenn es nicht rein ist, etwas kohlensaures Alkali mit dem Extractivstoffe gefällt werde, und bei Zusatz von Säuren Spuren von Aufbrausen zeige. Es ist möglich, dass der von Duflos angegebene Umstand, dem zufolge das Morphin nicht aus sauren Auflösungen durch zweifach-kohlensaures Kali gefällt wird, auf einer Lösung des Morphins in freier Kohlensäure und der Bildung einer Art zweifach-kohlensauren Kali-Morphinammoniumoxyds beruht, dass es sich aber bei Verdunstung dieser Lösung unter Verlust der beiden Atome Kohlensäure absetzt. Bis jetzt gehören kohlensaure Pflanzenalkalien zu den Ausnahmen.

Krokonsaures Morphinammoniumoxyd ist ein gelbes, krystallisirendes Salz.

Acetylsaures Morphinammoniumoxyd schiefst in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln an, ist in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht auflöslich. Beim Abdampfen verliert es leicht einen Theil seiner Säure und setzt dann Krystalle von Morphin ab.

Mekonsaures Morphinammoniumoxyd ist im Opium enthal-

ten. Man erhält es nicht krystallisirt; es ist sowohl in Wasser als in Alkohol leicht auflöslich.

Tartrylsaures Morphinammoniumoxyd ist ein in Wasser auflösliches Salz, welches nicht durch kaustisches oder kohlensaures Kali gefällt wird.

Gallusgerbsaures Morphinammoniumoxyd fällt als eine weifse käseartige Masse nieder. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass dieses nur mit einer frisch bereiteten Galläpfel-Infusion oder mit reiner Gerbsäure geschieht. Ist die Galläpfel-Infusion abgedunstet und wieder aufgelöst gewesen, oder hat sie sonst einige Zeit gestanden, so werden die Morphinsalze dadurch gar nicht getrübt, obgleich dieselbe Infusion die anderen Basen des Opiums fällt. Dieser Umstand veranlasste anfänglich die Meinung, das Morphin werde durch Gallusgerbsäure nicht gefällt.

Asparaginsaures Morphinammoniumoxyd ist löslich in Wasser und trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, in deren Mittelpunkt man zuweilen Zeichen von Krystallisation bemerkt.

Man hat versucht, Morphin mit Schwefel zusammenzuschmelzen, aber dabei entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas. Es ist übrigens nicht untersucht, was daraus wurde, wie es sich zu Schwefelwasserstoff oder den elektronegativen Schwefelmetallen verhält.

Verwandlungen des Morphins. 1) Durch *Salzbilder.* Wird Morphin in Wasser mit *Chlor* behandelt, so wird es, nach Pelletier, zuerst orangegelb und dann löst es sich mit blutrother Farbe auf, die durch noch mehr Chlor gelb wird, während sich ein gelber, in Alkohol theilweise löslicher Körper absetzt.

Durch *Jod* erleidet das Morphin nach demselben Chemiker eine ähnliche Farbenveränderung. In der Flüssigkeit löst sich Morphinjodammonium auf, aber ein grofser Theil von dem Pflanzenalkali hat sich in eine braune, jodhaltige, in kaltem Wasser unlösliche Masse verwandelt. Hat man auf 2 Theile Morphin 1 Thl. Jod angewandt, so ist diese Masse sauer und in heifsem Wasser auflöslich, aber bei Anwendung von 1 Thl. Jod auf 4 Thle. Morphin ist sie neutral. Wird die saure Lösung in heifsem Wasser verdunstet, so setzt sich das Aufgelöste mit brauner Farbe wieder ab und die Mutterlauge davon enthält dann ein wenig Morphinjodammonium aufgelöst. Das

Abgesetzte ist in der Wärme auflöslich sowohl in verdünnten Säuren als auch in Alkalien, aber es scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Derselbe Körper wird auch durch Einwirkung des Jods auf Morphinsalze in Auflösungen hervorgebracht. Reibt man ihn mit Quecksilber zusammen, so nimmt dieses einen Theil von dem Jod daraus auf, und sowohl siedendes Wasser als auch Alkohol ziehen dann eine bernsteingelbe Masse aus, welche sowohl Jod als auch Quecksilber enthält, und welche sich in Alkalien, aber nicht in Säuren löst.

2. Durch *Schwefelsäure.* Arppe hat eine eigenthümliche Veränderung beschrieben, welche das Morphin durch Behandlung mit Schwefelsäure erleidet. Man übergiefst schwefelsaures Morphin mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure, verdunstet und erhitzt den Rückstand bis auf + 150° bis + 160°. Dann bleibt eine braune Masse zurück, welche mit Wasser vermischt wird, wodurch ein weifser Niederschlag entsteht. Das Gemisch wird bis zum Sieden erhitzt, so dass sich der Niederschlag wieder auflöst. Wird die Lösung dann siedend filtrirt, so setzt sich das Aufgelöste beim Erkalten wieder ab, wofern die Flüssigkeit hinreichend concentrirt ist. Was das Wasser zum ersten Male nicht auflöst, wird in einer neuen Quantität Wasser aufgelöst, dem einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt worden sind. Zuletzt bleibt ein geringer Rückstand beim Filtriren zurück, aber die durchgegangene Flüssigkeit ist, gleichwie das daraus Abgesetzte, ungefärbt. Der weifse Niederschlag wird durch Auswaschen von Schwefelsäure befreit und dann in sehr gelinder Wärme getrocknet. Die Mutterlauge, woraus sich der Niederschlag abgesetzt hat, enthält noch eine geringe Portion davon aufgelöst, die aber beim Verdunsten gefärbt und zerstört wird.

Der erhaltene Niederschlag zeigt sich selbst bei einer 200fachen Vergröfserung amorph, glänzende Kugeln bildend. Rein ist er erdig und weifs, aber zuweilen hat er einen Stich in's Braune. In der Luft färbt er sich allmälig grünlich. Er ist in Wasser auflöslich, und versucht man die Lösung darin einzukochen, so färbt sie sich smaragdgrün. In Alkohol und Aether ist er unauflöslich. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen ihn leicht auf und Alkali fällt ihn in weifsen Flocken wieder aus, und diese zeichnen sich durch die Schnelligkeit aus, mit welcher sie in der Luft dunkelgrün werden.

Die Lösung in Salzsäure wird partiell durch Chlorbarium gefällt. Aber das Verhältniss der Quantität, welche gefällt wird, zu der, welche nicht gefällt wird, ist nicht bestimmt worden. Er löst sich in verdünnten kaustischen Alkalien, aber nicht in kohlensaurem Ammoniak auf. Sowohl durch concentrirte Säuren, als auch durch Alkalien wird er braun und verändert. Es glückte nicht, Morphin oder ein Morphinsalz daraus wieder herzustellen.

Dieser Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	61,22	140	61,41
Wasserstoff . .	5,88	160	5,84
Stickstoff . . .	3,96	8	4,11
Sauerstoff . . .	14,38	24	14,01
Schwefelsäure .	14,66	5	14,63

Diese Atomzahlen gründen sich auf die Voraussetzung, dass das Ammoniumoxyd im schwefelsauren Morphin bei der Temperatur, welcher es zur Bildung dieses Körpers ausgesetzt gewesen war, in Ammoniak verwandelt worden ist, und dass also der neue Körper schwefelsaures Ammoniak ist, verbunden mit demselben Paarling, wie im Morphin, und aufserdem auf 4 At. von dem Ammoniaksalze 1 At. Schwefelsäure aufgenommen hat.

Der grüne, durch den Einfluss der Luft gebildete Körper enthält ebenfalls Schwefelsäure, aber er hat davon $^2/_5$ verloren, so dass davon nur noch 5,93 Proc. übrig sind. Auch sein genaueres Studium dürfte zur Kenntniss der rationellen Zusammensetzung beider führen können.

Wird schwefelsaures Morphinammoniumoxyd mit Bleisuperoxyd gekocht, während man verdünnte Schwefelsäure tropfenweise hinzusetzt, bis das Morphin gerade zerstört worden ist, so erhält man eine bleihaltige Lösung, aus welcher das Blei durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen wird. Nach dem Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit bleibt eine dunkelbraune Masse zurück, welche E. Marchand *Morphetin* nennt. Sie schmeckt bitter, löst sich in Wasser mit gelbrother Farbe und röthet schwach Lackmuspapier. Sie ist wenig löslich in Alkohol. Die Lösung in Wasser färbt sich durch hinzugefügtes Alkali dunkler, aber sie wird durch Säuren wieder hell. Sie wird nicht durch Bleiessig gefällt. Das Morphetin scheint eine

schwache Säure zu sein, löst sich leicht in Salpetersäure mit gelber Farbe, aber wenig in concentrirter Schwefelsäure auf. Durch eine neue Behandlung im Sieden mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure verwandelt es sich in eine gelbe, zerfliefsliche Säure, welche nicht weiter untersucht wurde.

3. Durch *Salpetersäure*. Das Morphin wird durch starke Salpetersäure zuerst schön orangeroth, darauf geht diese Farbe in Gelb über und zuletzt wird Oxalsäure gebildet.

4. Durch *Eisenoxydsalze*. Ich habe bei den Kennzeichen der Morphinsalze der blauen Farbe erwähnt, welche sie durch Eisenoxydsalze annehmen. Pelletier hat die Ursache dieser blauen Färbung auszumitteln gesucht. Er fand, dass sich das Morphin ohne Fällung von Eisenoxyd in Eisenchlorid auflöst, dass dieses blau wird, dass sich aber die Farbe durch den Einfluss der Luft vermindert und sich zuletzt Eisenoxyd niederschlägt. Den Vorgang hierbei erklärt er so, dass sich Morphin auf Kosten des Eisenoxyds zu einem sauren Körper oxydire, und dass sich in der Flüssigkeit ein blaues Eisenoxydulsalz bilde, welches er *morphite de fer* nennt. Wird die blaue Lösung, so lange sie salzsaures Morphin giebt, abgedampft, und die Mutterlauge eingetrocknet, so erhält man eine braune zerfliefsliche Masse. Alkohol zieht einen Theil daraus aus. Von dem darin Unlöslichen wird nur angeführt, dass die wässerige Auflösung davon violett ist. Aus dem Rückstande, der nach Abdampfung der Alkohollösung bleibt, zieht Aether einen Theil aus und färbt sich damit grün. Nach dem Verdunsten bleiben kleine grüne durchsichtige Krystalle. Diese sind die eigentliche blaufärbende Verbindung, von der eine ganz geringe Menge eine grofse Quantität Wassers blau färbt.

5. Durch *Platinchlorid*. Blyth hat angegeben, dass wenn man Morphin mit Platinchlorid im Ueberschuss behandelt, die Flüssigkeit eine so dunkele Farbe bekommt, dass sie im zurückgeworfenen Lichte schwarz aussieht. Dabei bildet sich ein Doppelsalz von Platin mit einem durch Verwandlung entstandenen neuen Pflanzenalkali, welches noch nicht weiter untersucht worden ist, und aufserdem eine dunkelbraune, körnige Säure, welche sowohl in Wasser als auch in Alkohol und in Aether unlöslich ist, die aber mit Kali und mit Ammoniak lösliche Salze und mit Silberoxyd ein unlösliches Salz bildet.

Das Morphin wird in Gestalt von Salzen in vielen der

Fälle angewandt, wo früher von den Aerzten das Opium verordnet wurde.

In den Fällen, wo Opium oder Morphinsalze als Gift angewandt worden sind, und wo die gerichtliche Untersuchung erfordert, dass das Vorhandensein von Morphin bestätigt werde, hält man sich für überzeugt 1) durch die Gegenwart eines Pflanzenalkali's, welches mit Ammoniak ausgefällt werden kann, 2) dadurch, dass dieses in Kalihydrat oder in Kalkwasser löslich ist, und 3) dass es durch neutrales Eisenchlorid eine blaue Farbe annimmt.

Codeïn.

Dieses Pflanzenalkali ist von Robiquet entdeckt worden; der Name ist abgeleitet vom griechischen κώδη, was die Frucht des Mohns bedeutet. Die Entdeckung geschah bei einer Wiederholung der Robertson'schen Methode, das Morphinchlorammonium direct aus einer Opiuminfusion zu bereiten, welche Methode darin besteht, dass man, wie ich schon bei der Bereitung der Mekonsäure anführte, die concentrirte syrupsdicke Lösung von Opium mit Chlorcalcium versetzt, die Masse mit ein wenig kalten Wassers vermischt, die Lösung von dem mekonsauren Kalk auspresst, diesen noch weiter mit etwas kaltem Wasser auswäscht, die Flüssigkeit abdampft, indem man dabei kleine Stücke vom Marmor hineinlegt, um die freie Säure darin zu sättigen, die Flüssigkeit vom neugebildeten mekonsauren Kalk abgiefst, und sie dann hinstellt, wobei durch die ganze Masse hindurch Morphinchlorammonium anschiefst; indem man sie nun auspresst, bleibt das Morphinsalz, noch etwas gefärbt, auf dem Seihetuch zurück. Das Ausgepresste ist eine schwarze concentrirte Lösung von Chlorcalcium, welche kein Morphinsalz mehr enthält. Das Salz wird bei + 15° in Wasser aufgelöst, durchgeseihet, noch mit Chlorcalcium vermischt und von Neuem durch Abdampfen so weit concentrirt, dass sie beim Erkalten gesteht, während dessen sie beständig umgerührt werden muss. Aus der Masse wird von Neuem eine Mutterlauge ausgepresst, welche fast blofs Chlorcalcium enthält; das ausgepresste Salz wird aufgelöst, mit etwas Salzsäure versetzt, und von Neuem verdunstet, bis die Masse beim Erkalten erstarrt, worauf sie von Neuem durch

Auspressen von der Mutterlauge befreit wird, die diesmal wenig Chlorcalcium, dagegen aber Morphinsalz enthält, welches wieder gewonnen werden muss. Das noch bräunliche Salz wird von Neuem in kochendheifsem Wasser aufgelöst, die freie Säure darin mit kohlensaurer Kalkerde gesättigt, alsdann thierische Kohle zugesetzt und so viel kochendheifses Wasser beigemischt, dass die Lösung beim Erkalten nicht krystallisiren kann. Das Gemische wird, indem man es ungefähr + 88° heifs erhält, öfters umgerührt. Nach 24 Stunden ist zwar die Lösung noch nicht farblos, wenn aber die Quantität der Kohle hinreichend war, so wird sie farblos, wenn man nach dem Filtriren ein wenig Salzsäure zusetzt. Die Gegenwart von freier Säure bewirkt aufserdem, dass das Salz nach dem Einkochen weit vollständiger herauskrystallisirt. Die Mutterlauge enthält noch Morphinsalz, welches wieder zu gewinnen ist. Das auf diese Weise gewonnene Morphinsalz enthält zwei Basen, nämlich Morphin und Codeïn, und beim Niederschlagen mit Ammoniak giebt es ungefähr $\frac{1}{9}$ weniger Morphin, als das Salz, welches durch Vereinigung von gewöhnlichem Morphin mit Salzsäure erhalten wird. Das fehlende $\frac{1}{9}$ ist Codeïn, und bleibt in Gestalt eines Doppelsalzes mit Ammoniak, welches von diesem Alkali nicht zersetzt werden kann, in der Flüssigkeit zurück.

Das Codeïn wird auf folgende Art bereitet: Das nach der oben angegebenen Methode erhaltene salzsaure Salz wird in Wasser aufgelöst, mit Ammoniak gefällt, das gefällte Morphin abgeseiht, die Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft, bis das überschüssige Ammoniak verschwunden ist, wobei sich noch etwas Morphin abscheidet. Von diesem wird die zurückbleibende Flüssigkeit abfiltrirt und zum Krystallisiren des Salzes abgedampft; alsdann wird sie mit einer Lösung von kaustischem Kali vermischt, welches, unter Entwickelung von Ammoniak, eine zähe, durchsichtige, fast wie Fett aussehende Masse abscheidet. Diese ist Codeïn, welches sich allmälig mit Wasser verbindet, aufquillt, erstarrt und zuletzt, nach einigem wenigen Auswaschen mit Wasser, zu Pulver zerrieben werden kann. Es wird getrocknet und mit Aether behandelt, welcher einen Theil auflöst, mit Zurücklassung eines anderen, über dessen Natur wir noch nichts wissen. Die Aether-Lösung enthält das Codeïn. Beim freiwilligen Verdunsten bleibt es in Gestalt einer dicken zähen Masse zurück, die, wenn etwas Wasser zur

Aether-Lösung gesetzt wird, bald farblose, nadelförmige Krystalle bildet, in die sich zuletzt die ganze Masse verwandelt. Sie sind das Hydrat vom Codeïn.

Winckler giebt folgende abgeänderte Methode zur Bereitung des Codeïns an: Nachdem man aus einer kalt bereiteten Lösung von Opium mit kaustischem Ammoniak das Morphin niedergeschlagen hat, fällt man nach Robertson's Methode die Mekonsäure mit Chlorcalcium, verdünnt die Flüssigkeit, fällt sie mit basischem acetylsauren Bleioxyd, filtrirt, presst den Bleiniederschlag aus, entfernt das überschüssig hinzugekommene Bleioxyd mit Schwefelsäure, setzt kohlensaures Kali hinzu, und dampft ab, bis eine dicke Masse zurückgeblieben ist, aus der das Codeïn mit Aether ausgezogen wird. Nach dem Abdampfen hinterlässt dieser eine durchsichtige Masse, welche mit Salzsäure krystallisirtes Codeïnsalz giebt.

Das Codeïn hat folgende Eigenschaften: Es besitzt keinen Geruch, wenig Geschmack, schmilzt bei $+150^{0}$ und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Es ist nicht flüchtig, wird aber durch die Hitze in öligen Streifen auf den kälteren Theil des Apparates getrieben. Auf einem Platinbleche kann es entzündet werden und verbrennt mit Flamme, ohne Zurücklassung von Asche. Auf geröthetes Lackmuspapier reagirt es stark alkalisch. 100 Thle. Wasser lösen 12,6 Thle. bei $+15^{0}$, 37 Thle. bei $+43^{0}$ und 58,8 Thle. bei $+100^{0}$ auf. Diese Auflösung giebt beim langsamen Erkalten durchsichtige, wohl ausgebildete Krystalle, welche theils 4seitige Prismen mit 4seitiger Zuspitzung bilden, theils rhombische Octaëder, welche Robiquet von bedeutender Gröſse und mit regulären Spaltungen erhielt. Diese Krystalle sind Codeïnammoniumoxydhydrat. Kocht man Wasser mit mehr Codeïn, als es auflösen kann, so schmilzt der Ueberschuss zu einer ölartigen Schicht auf dem Boden der Flüssigkeit. Dieser Umstand, welcher sonderbar erscheint, da das Codeïn erst bei $+150^{0}$ schmilzt, kömmt nach Couërbe davon her, dass das Hydrat von kochendem Wasser zersetzt wird, und dass das wasserfreie Codeïn bei $+100^{0}$ schmilzt. Das Codeïn löst sich leicht in Alkohol und ist, wie wir sahen, in Aether löslich, nach dessen Verdunstung es amorph zurückbleibt. Die Angaben, nach welchen es daraus krystallisiren sollte als wasserfreies Codeïnam-

moniak, scheinen auf Irrthümern zu beruhen und aus einer Einmengung von Narcotin herzurühren.

Die Zusammensetzung des Codeïns ist zuerst von **Regnault** richtig bestimmt und darauf von **Gregory** und **Will** bestätigt worden. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	35	73,982		
Wasserstoff . .	40	7,024	Ammoniak	5,979
Stickstoff . . .	2	4,926	Paarling	94,021
Sauerstoff . . .	5	14,068		

Atomgewicht = 3553,86. $NH^3 + C^{35}H^{34}O^5 = cod\,Ak$. Der Paarling im Codeïn unterscheidet sich von dem im Morphin nur um 1 Atom Sauerstoff, welches es weniger enthält.

Codeïnammoniumoxydhydrat, $cod\,\dot{A}m + \dot{H}$, hat 3778,82 Atomgewicht und verliert bei + 120° 2 At. oder 5,952 Proc. Wasser, wodurch es sich in Codeïnammoniak verwandelt.

Die *Codeïnsalze* sind so wenig studirt worden, dass wir über sie keine specielle Angaben haben. Sie sind völlig neutral, schmecken bitter, werden nicht, wie das Morphin und dessen Salze, von der Salpetersäure geröthet oder von den Eisenoxydsalzen gebläut, werden aber durch Galläpfelinfusion gefällt. Die meisten derselben werden krystallisirt erhalten, und das *Codeïnchlorammonium* ist besonders merkwürdig wegen der Leichtigkeit, mit welcher es anschiefst.

Ein *Doppelsalz von Codeïn- und Morphin-Chlorammonium* krystallisirt und soll nach **Köne** 3 At. Codeïnsalz auf 1 Atom Morphinsalz enthalten.

Codeïn-Jodammonium ist dem Morphinsalz ähnlich, aber es wird nicht durch Ammoniak gefällt. Das Codeïn giebt durch Vermischen mit Jod in Wasser ebenfalls dasselbe Salz, aber der gröfsere Theil wird dadurch in eine braune Masse verwandelt, welche *Codeïnammonium-Bijodür* enthält. Dieses Salz wird rein niedergeschlagen, wenn man die Auflösung eines Codeïnsalzes mit Kaliumbijodür vermischt. *Codeïn-Rhodanammonium* wird aus Codeïnsalzen durch Rhodankalium niedergeschlagen. *Jodsaures Codeïnammoniumoxyd* krystallisirt in platten, feinen, fächerförmig ausgebreiteten Nadeln, aber es ist so leicht löslich in Wasser, dass es nicht anschiefst, wenn die Flüssigkeit nicht einen gewissen Ueberschuss an Säure enthält.

Das Codeïn scheint in seinen Wirkungen als Heilmittel dem Morphin ähnlich zu sein, und häufig ist es den Morphinpräparaten, die in der Heilkunde angewandt werden, beigemengt.

Thebaïn.

Diese Salzbasis wurde 1834 von Thiboumèry erhalten, als er eine Infusion des Opiums mit Kalkhydrat ausfällte; sie wurde aber eigentlich von Pelletier näher erforscht, und als eine eigenthümliche Pflanzenbase bestimmt; er nannte sie *Paramorphin*, weil er sie für isomerisch mit Morphin hielt, was sie jedoch nicht ist, wie Couërbe zeigte, welcher den Namen in Thebaïn umänderte.

Sie wird erhalten, wenn man den aus einer Opiuminfusion mit Kalkerdehydrat erhaltenen Niederschlag bis zur Farblosigkeit auswäscht, in einer verdünnten Säure auflöst, mit Ammoniak fällt, diesen Niederschlag trocknet und in Aether oder Alkohol auflöst. Beim Verdunsten dieser Lösung krystallisirt es dann aus. Es bildet farblose, körnige oder nadelförmige Krystalle, welche längs den Wänden des Gefäfses kriechen, schmeckt scharf und styptisch, reagirt stark alkalisch, wodurch es sich vom Narcotin unterscheidet, welchem es übrigens ähnlich ist. Durch Reiben wird es so stark negativ elektrisch, dass das frisch geriebene Pulver nicht mit einer Karte oder Messerspitze aufgenommen werden kann. Nach Pelletier schmilzt es bei $+150^{\circ}$, nach Couërbe aber schon bei $+130^{\circ}$, und erstarrt erst bei $+110^{\circ}$. In höherer Temperatur wird es zersetzt, ohne dass etwas unverändert sublimirt wird. Es ist wenig löslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether, auch ohne Beihülfe von Wärme. Aus der Lösung in Alkohol krystallisirt es in Warzen, oder in Blumenkohl-ähnlichen Massen, aus der Lösung in Aether aber in glänzenden, sehr platten, rhomboïdalen Prismen. Es wird von verdünnten Säuren aufgelöst und daraus durch Alkali ausgefällt, wovon ein Zusatz auf das Gefällte keine auflösende Wirkung ausübt. Durch concentrirte Säuren wird es zerstört und verharzt. Mit verdünnten Säuren giebt es eigenthümliche krystallisirte Salze. Durch Schwefelsäure, die mit Salpetersäure versetzt ist, wird es blutroth. Durch diese Reaction gleicht es dem Narcotin, welches jedoch vor der Röthung erst gelb wird. Von Salpe-

tersäure allein wird es nicht roth, und von Eisenoxydsalzen nicht blau.

Dies ist in der Kürze Alles, was wir über dieses noch zu wenig untersuchte Pflanzenalkali und die Salze desselben wissen. Auch kann seine Zusammensetzung nicht als genügend gekannt angesehen werden, da das Atomgewicht nicht durch die Analyse des Platindoppelsalzes bestimmt worden ist. Die Analysen von Pelletier und Couërbe haben von einander abweichende Resultate gegeben.

Eine spätere, unter Liebig's Leitung von Kane ausgeführte Analyse stimmt gut mit folgenden Atomverhältnissen überein:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	25	74,295
Wasserstoff . .	28	6,912
Stickstoff . . .	2	6,925
Sauerstoff. . .	3	11,868

Atomgewicht = 2527,28 . $NH^3 + C^{25} H^{22} O^3 = thb$ Ak. Das krystallisirte Thebaïn ist Thebaïnammoniumoxyd, sein Atomgewicht 2640,26. Bei + 100° verwandelt es sich in Thebaïnammoniak, unter Verlust von 1 At. oder 4,26 Proc. Wasser.

Kane versuchte das Atomgewicht des Thebaïns durch Sättigen einer gewogenen Portion davon mit trockenem Salzsäuregas zu bestimmen, aber dieser Versuch gab dadurch ein unsicheres Resultat, dass das Thebaïn das Salzsäuregas in zwei verschiedenen Verhältnissen aufnehmen kann, wodurch es nicht glückte, sicher zu bestimmen, wann die erste Portion aufgenommen worden war. Durch die zweite Portion erleidet dagegen das Thebaïn eine Verwandlung. Der Versuch gab inzwischen die Zahl 2623 für das Atomgewicht, welches dem vorhin angeführten nahe kommt. Durch die letzte Portion Salzsäure wird das Thebaïn in eine harzähnliche Masse verwandelt, aus welcher sich Salmiak sublimirte. Die harzähnliche Masse hat durchaus keine basischen Eigenschaften. Durch flüssige Salzsäure im Ueberschuss erleidet jedoch das Thebaïn diese Verwandlung nicht.

Narcotin.

Das Narcotin wurde 1803 von Derosne entdeckt und wurde anfänglich Derosne's krystallinischer Stoff genannt.

Als man seine basischen Eigenschaften bemerkte, erhielt es von französischen Chemikern den Namen Narcotin, während es von verschiedenen deutschen Chemikern Opian genannt wurde. Sertürner hielt es anfangs für ein basisches Morphinsalz, bis Robiquet die bestimmte Verschiedenheit desselben vom Morphin darlegte. Es ist eine sehr schwache Basis, weshalb man eine Zeitlang die Eigenschaft, Salze zu bilden, in Abrede stellte.

Die Darstellung des Narcotins ist im Allgemeinen dieselbe, wie die des Morphins, von welchem es, in den Fällen, wo sie zusammen erhalten werden, sowohl in isolirter Form, als auch als Salz durch Behandlung mit Aether getrennt wird, indem das Narcotin und seine Salze davon ausgezogen und nach Abdestillirung des Aethers erhalten werden. Wird pulverförmiges Opium, oder, wie vorher angeführt ist, sein mit Wasser bereitetes Extract mit Aether behandelt, so zieht dieser im ersteren Falle unvollständig, aber im letzteren besser die Narcotinsalze aus, aber mit diesen auch fremde Stoffe, welche, bei Anwendung von rohem Opium, aus Cautschuck und einem eigenen Fett, aber bei Anwendung des Extractes blofs aus diesem Fette bestehen. Nach Abdampfung des Aethers bleiben diese, nebst einer verworrenen braunen Salzmasse, zurück, welche das Lackmuspapier röthet und aus einem Narcotinsalz besteht, dessen Säure noch nicht bestimmt ist. Man löst dieses Salz in warmem Wasser oder in kochendem Spiritus auf, digerirt mit Blutlaugenkohle, und schlägt das Narcotin aus der erkalteten Auflösung durch kaustisches Ammoniak nieder; ist dann der Niederschlag nicht farblos, so löst man ihn wieder in Chlorwasserstoffsäure auf, behandelt von Neuem mit Kohle und schlägt mit Ammoniak nieder.

Löst man den durch Kochsalz erhaltenen Niederschlag (S. 25) in Wasser und fällt durch Kali, so erhält man das Narcotin. Löst man die beiden Basen in Chlorwasserstoffsäure, so bleibt das Narcotin in der nicht krystallisirenden Mutterlauge, die man durch Ammoniak zersetzt. Inzwischen ist hierin noch eine andere Salzbasis enthalten, das Thebaïn, womit das auf diese Weise bereitete Narcotin mehr oder weniger verunreinigt sein kann. Da der gröfste Theil des Narcotins im Opium entweder frei enthalten ist, oder bei der Behandlung des Opiums von der Säure geschieden wird, so

bleibt es ungelöst zurück, wenn das Opium mit destillirtem Wasser ausgezogen wird, während Morphin und Thebaïn in Gestalt von Salzen in dem Wasser aufgelöst werden. Aus dem im Wasser unlöslichen Rückstande des Opiums zieht man es daher mit verdünnter Salzsäure aus, und fällt es daraus mit zweifach-kohlensaurem Kali; den gewaschenen Niederschlag zieht man mit Spiritus von 80 Proc. Alkoholgehalt aus, so lange dieser noch etwas auflöst, destillirt von den enthaltenen Lösungen die Hälfte oder ⅔ des Alkohols ab, und giefst den Rückstand noch kochendheifs in ein flaches Gefäfs, welcher dann nach 24 Stunden das Narcotin abgesetzt hat, welches man mit ein wenig kaltem Spiritus abwäscht, sodann in kochendem Alkohol auflöst und umkrystallisirt *).

Das Narcotin wird aus seinen Auflösungen in Säuren durch Alkali in Gestalt von weifsen, lockeren Flocken niedergeschlagen, welche nach dem Trocknen ein leichtes Pulver bilden. In kochendem Spiritus oder Aether aufgelöst, schiefst es in farblosen glänzenden, geraden rhombischen Prismen an, welche gewöhnlich gröfser als die vom Morphin ausfallen, oder auch in perlmutterglänzenden Schuppen. In fester Form ist es ohne Geschmack. Es schmilzt bei + 170° und erstarrt bei + 130°, und verliert 3 bis 4 Proc. an Gewicht. Lässt man die geschmolzene Masse langsam erkalten, so sieht man auf ihrer Oberfläche sich mehrere Krystallcentra bilden, die sich allmälig vergröfsern und vollkommen isolirte krystallinische Halbkugeln bilden; kühlt man aber die geschmolzene Masse schnell ab, so bleibt sie durchsichtig und bekommt Sprünge. Im Feuer verhält es sich wie das Morphin. Von kaltem Wasser wird es nicht aufgelöst, und kochendes nimmt kaum $\frac{1}{400}$ davon auf. Nach Duflos ist es auch in kochendem Wasser unlöslich. 100 Theile 85procentigen Alkohols lösen, nach demselben, beim Kochen 5 Thle. auf, wovon 4 Thle. beim Erkalten wieder auskrystallisiren. Die Lösung schmeckt sehr bitter,

*) Löst man das durch Abdampfen des wässerigen Opium-Auszugs erhaltene Extract in kaltem Wasser auf, so scheidet sich bei einem gewissen Grade der Verdünnung das Narcortin nach und nach als eine schwarzgraue, krystallinische Masse ab. Aus dieser kann man, nach Wiggers, das Narcotin sehr leicht rein erhalten, wenn man sie mit kohlensaurem Natron oder kaustischem Kali macerirt, welche die fremden färbenden Materien ausziehen und das Narcotin fast weifs zurücklassen.

aber sie bringt keine alkalische Reaction auf geröthetem Lackmuspapier hervor. 100 Thle. Aether lösen beim Kochen 2,1 Thle. Narcotin auf, beim Erkalten krystallisiren 1,35 Thle. davon wieder aus. Auch von fetten und flüchtigen Oelen wird es aufgelöst. Die dasselbe vom Morphin unterscheidenden Merkmale sind folgende: 1) in isolirter Form ist es geschmacklos, während Morphin bitter schmeckt; 2) ist es in Aether auflöslich, wovon Morphin nicht, oder in weit geringerem Grade aufgenommen wird; 3) bringt es, weder als Salz noch für sich, mit Eisenoxydsalzen die, das Morphin und seine Salze charakterisirende, blaue Farbe hervor. 4) Es wird durch Salpetersäure nicht geröthet, wird es aber mit Schwefelsäure übergossen, welche selbst nur $\frac{1}{1000}$ Salpetersäure enthält, so nimmt es, nach Couërbe, nach 7 bis 8 Minuten eine blutrothe Farbe an. Wir haben gesehen, dass Morphin davon nur eine in's Grüne sich ziehende Farbe erhält. Sogar die atmosphärische Luft, das Sauerstoffgas oder Stickoxydulgas vermitteln, wenn sie die Auflösung des Narcotins in concentrirter Schwefelsäure berühren, die rothe Farbe; und 5) es ist unlöslich in kaustischem Kali, in kaustischem Ammoniak und durch Einwirkung von Kalkerdehydrat.

Das Narcotin ist der Gegenstand analytischer Untersuchungen der ausgezeichnetsten Chemiker gewesen, ohne dass es glückte, seine Zusammensetzung richtig zu erkennen, bis durch Blyth's Analyse des Platindoppelsalzes das Atomgewicht davon mit Sicherheit bestimmt worden ist. Es zeigte sich dann, dass Regnault's Analyse die procentische Zusammensetzung richtig gegeben, dass aber dieser keine richtige Formel daraus berechnet hatte. Nach seinen, mit denen von Blyth und Hofmann übereinstimmenden Analysen besteht es aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	46	64,679
Wasserstoff . .	50	5,840
Stickstoff . . .	2	3,277
Sauerstoff . . .	14	26,204

Atomgewicht 5342,28 . $NH^3 + C^{46}H^{44}O^{14} = nrc$ Ak. Das krystallisirte scheint Narcotinammoniumoxydhydrat zu sein, dessen Atomgewicht 5567,54 ist. Durch Schmelzen wird es in Narcotinammoniak verwandelt, unter Verlust von 2 At. oder 4,04 Proc. Wasser.

Die *Narcotinsalze* erhält man so, dass man von verdünnten Säuren so viel Narcotin auflösen lässt, als sie aufnehmen können, worauf man die Flüssigkeit abdampft. Sie haben alle einen bittereren Geschmack als die Morphinsalze. Die Salze des Narcotins mit schwächeren Säuren gleichen in der Beziehung den Salzen des Wismuthoxydes, dass sie durch Wasser zersetzt werden, wobei sehr wenig Narcotin in der verdünnten sauren Lösung aufgelöst bleibt. Hieraus schloss man eine Zeit lang, dass das Narcotin die Eigenschaft einer Salzbasis nicht besitze. Sie werden sowohl von Alkalien als von Galläpfelinfusion, und von letzterer mit hellgelber Farbe gefällt. Mehrere derselben sind in Alkohol und vorzüglich in Aether auflöslich; es sind nur wenige derselben näher untersucht.

Narcotin-Chlorammonium (salzsaures Narcotin) *nrc* AmGl, wird erhalten, wenn die Säure mit Narcotin gesättigt und die Lösung in gelinder Wärme abgedunstet wird. Man erhält eine syrupähnliche Masse, worin sich nach langer Aufbewahrung an einem trockenen und warmen Orte, allmälig Krystallisationspunkte erzeugen, welche zunehmen, bis sich das Ganze in ein Gewebe von Nadeln verwandelt hat. Durch rasches Austrocknen wird die Masse hart und halb durchscheinend. Man erhält es auch, wenn man trockenes Salzsäuregas über trockenes Narcotin leitet, welches das Gas absorbirt und sich damit erhitzt. Dabei erhält man eine trockene Salzmasse, welche auf freie Säure reagirt, ohne dass sie sauer schmeckt; sie kann ohne Zersetzung im Wasser aufgelöst und wieder abgedunstet werden. Löst man das trockene Salz in kochendem concentrirten Alkohol, so schiefst es, nach Robiquet, beim Erkalten sehr regelmäfsig an, aber die Farbe der Krystalle zieht sich in's Grüne.

Narcotinammonium-Quecksilberchlorid wird beim Vermischen beider Salze in weifsen Flocken niedergeschlagen.

Narcotinammonium-Platinchlorid, *nrc* AmGl + PtGl², fällt beim Vermischen der Salze in gelben Flocken nieder, wodurch die Lösungen der Salze, wenn sie concentrirt waren, zu einem Brei von krystallinischen Theilchen erstarren. Das Salz hat eine Neigung sich zu zersetzen, sowohl in kaltem als auch in warmem Wasser, und vorzüglich, wenn ein Ueberschuss von Platinchlorid hinzugesetzt worden ist. Es verträgt nicht vieles Waschen, indem sich dadurch der Platingehalt fortwährend

verändert. Dadurch giebt die Analyse dieses Salzes Abweichungen im Platingehalt, jedoch nicht so grofs, dass dadurch Unsicherheiten über das Atomgewicht entstehen könnten. Nach der Berechnung aus der Formel enthält das Salz 15,562 Proc. Platin. Blyth fand 15,6 bis 15,9 Procent.

Narcotinammonium-Goldchlorid schlägt sich beim Vermischen der Salze in Gestalt eines gelben Pulvers nieder.

Schwefelsaures Narcotinammoniumoxyd (schwefelsaures Narcotin) wird erhalten, wenn verdünnte Schwefelsäure mit Narcotin (auf 1 Thl. concentrirte Säure werden 8 Thle. Narcotin erfordert) gesättigt wird. Die Lösung wird nach dem Abdunsten zähe und trocknet zu einer harten Masse ein, welche von Wasser wieder gelöst wird.

Salpetersaures Narcotinammoniumoxyd (salpetersaures Narcotin) wird durch Auflösen der Base in verdünnter Salpetersäure erhalten. Aber es sind keine Versuche angegeben worden, wie sich das Salz in fester Form verhält.

Acetylsaures Narcotinammoniumoxyd (essigsaures Narcotin) wird nach meinen Versuchen erhalten, wenn man in concentrirter Acetylsäure bis zur Sättigung Narcotin auflöst, die Flüssigkeit im luftleeren Raume über Schwefelsäure abdampft, und längere Zeit stehen lässt, wobei es allmälig in Krystallen anschiefst. In völlig trockenem Zustande besteht es aus Krystallen, die mit unkrystallisirten klaren Theilen untermengt sind. Von wenigem Wasser wird es vollständig aufgelöst, durch mehr Wasser wird Narcotin gefällt. Wird Narcotin in verdünnter Acetylsäure aufgelöst und abgedampft, so zersetzt sich das Salz leicht, und hinterlässt fast nur Narcotin. Das basische acetylsaure Bleioxyd fällt das Narcotin aus seiner Auflösung in Acetylsäure, indem es sich in neutrales Salz verwandelt.

Tartrylsaures Narcotinammoniumoxyd ist ein in Wasser lösliches Salz, woraus durch Kali das Narcotin gefällt wird.

Verbindungen des Narcotins mit unorganischen Basen. Einige wenige schwache Pflanzenbasen haben die Eigenschaft, sich mit anderen unorganischen Basen zu vereinigen. Wahrscheinlich wird, wenn man Versuche darüber anstellen würde, die Anzahl gröfser werden, als man erwartet. Wir haben schon analoge Verbindungen vom Urenoxyd-Ammoniak kennen gelernt. Das Narcotin gehört auch hierher. Wöhler hat gefunden, dass sich das Narcotin mit concentrirtem Kalihydrat vereinigt,

und dass es dann aus dieser Verbindung durch doppelte Zersetzung auf andere Basen übertragen werden kann. Er nennt die Verbindung mit Kali *narcotinsaures Kali*. Es ist möglich, dass diese Benennung richtig gewählt ist, wenn nämlich bei der Bildung der Paarling der chemisch wirksame Bestandtheil wird und das Ammoniak in Gestalt von Amid zur Rolle des Paarlings übergeht. Werden diese Verbindungen mit Säuren behandelt, so scheidet sich jedoch wieder unverändertes Narcotin daraus ab, welches sich in einer gröfseren Quantität Säure wieder auflöst zu einem Narcotinsalz. Aehnlich beschaffene Verwandlungen finden zuweilen auch bei anderen Körpern statt, und dauern nur unter dem Einflusse eines stark basischen Reagens fort; vereinigt sich dieses aber mit einem stärker elektronegativen Körper, so dass jene dadurch in Freiheit gesetzt werden, so nehmen sie ihren früheren Zustand wieder an, entweder sogleich oder nach einigen Augenblicken. Da der innere Vorgang bei den Vereinigungen des Narcotins mit Basen nicht genauer erforscht worden ist, so wollen wir diese Verbindung bis auf Weiteres *Narcotinkali* nennen, gleichwie wir *Nickeloxydkali, Bleioxydkali* u. s. w. sagen.

Nach Wöhler wirkt Kalihydrat in verdünntem Zustande selbst im Sieden nicht auf Narcotin ein, kocht man aber dasselbe längere Zeit mit einer sehr concentrirten Lösung von Kali, so vereinigt es sich mit demselben zu einer ölartigen, in der Kalilauge unauflöslichen und dann schmelzenden Verbindung, welche nach dem Abgiefsen der Lauge die Farbe und Consistenz von Terpenthin hat, ungefähr so wie ein Harzkali. Sie ist dann in Wasser mit gelber Farbe auflöslich, und die Lösung hat einen sehr bitteren Geschmack. Wird die Lösung gekocht, so schlägt sich Narcotin in Krystallschuppen nieder, wozu aber langes Kochen erforderlich ist. Das Kali hält einen gelben Körper zurück, der ohne Zweifel ein Product der Metamorphose auf Kosten der Luft ist. Auch in der terpenthinähnlichen Form trennen sich Kali und Narcotin allmälig von einander, indem sich Krystalle von Narcotin darin bilden, vermuthlich durch die Einwirkung der Kohlensäure aus der Luft. Diese Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und bleibt nach dem Abdestilliren des Alkohols unverändert zurück. Sie kann direct erhalten werden, wenn man Kalihydrat in Alkohol auflöst und dann Narcotin hinzusetzt, welches sich in grofser

Menge darin auflöst, so dass es ein syrupdickes Liquidum damit bildet. Die Lösung kann mit Wasser verdünnt werden, ohne dass sie sich zersetzt, aber kocht man sie dann, so schlägt sich Narcotin daraus nieder. Die Verbindung ist unlöslich in Aether, aber sie löst sich in einem Gemenge von Alkohol und Aether. Die Lösung in Alkohol erhält sich, wenn man sie gegen Kohlensäure schützt, mehrere Monate lang. Salzsäure schlägt daraus Chlorkalium nieder, worauf die Flüssigkeit Narcotinchlorammonium enthält. Ueberhaupt wird die Kaliverbindung durch Säuren in Kalisalz und in Narcotinsalz getheilt. Selbst Kohlensäure schlägt, wenn man sie in die Lösung der Kaliverbindung in Alkohol leitet, zweifach-kohlensaures Kali und Narcotin nieder, die durch Wasser getrennt werden können. Wird die Verbindung mit Acetylsäure übersättigt, so schlägt Ammoniak nicht eher das Narcotin daraus nieder, als bis das Gemenge erhitzt wird.

Die Kaliverbindung giebt mit Baryt- und Kalksalzen keinen Niederschlag. Salmiak fällt Narcotin nach einer Weile aus. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen blassgelben Niederschlag, der in Wasser so auflöslich ist, dass er nicht ausgewaschen werden kann. Die Lösung davon in Wasser wird dunkel, schwarz und setzt an dem Glase eine Metallhaut ab, die ein blaugrünes Licht durchlässt; aufserdem schlägt sich Narcotin nieder, geschwärzt durch Silber oder dessen Oxydul. Acetylsaures Bleioxyd giebt eine voluminöse gelbe Verbindung, die in einem Ueberschusse von dem Bleisalze auflöslich ist, welche aber mit Wasser ausgewaschen werden kann und sich nach dem Trocknen in Alkohol auflöst, aber mit Zurücklassung von auf Kosten der Luft gebildetem kohlensauren Bleioxyd. Die Lösung giebt in Folge davon beim Verdunsten sowohl Krystalle von Narcotin, als auch eine warzenförmige Krystallisation von Narcotinbleioxyd, die sich aber nicht sicher von einander scheiden lassen. Die Verbindung, so rein als sie erhalten werden konnte, enthielt 37,9 Proc. Bleioxyd, sie schien also aus 2 At. Bleioxyd und 1 At. Narcotin zu bestehen.

Verwandlungen des Narcotins. 1) Durch *Chlor.* Die ersten Versuche darüber wurden von Pelletier angestellt, welcher angiebt, dass das Narcotin, wenn man es in Wasser mit Chlor behandelt, zuerst eine fleischrothe Farbe annimmt und sich dann auflöst. Aus der Lösung fällt darauf mehr Chlor ei-

nen braunen Körper, während sich die Flüssigkeit grün färbt. Aus dieser Lösung schlägt Ammoniak einen schön grünen, amorphen Körper nieder. Der braune Körper wird beim Waschen ebenfalls grün und das Waschwasser sauer. Wöhler giebt über dieses Verhalten Folgendes an. Das Narcotin wird in Chlorgas gelb, und dies geschieht rasch bei + 100°. Wasser wird nicht dabei gebildet, aber wohl Salzsäure. Die gelbe Masse quillt in Wasser auf, indem sich ein Theil davon auflöst. Die Lösung ist gelb, wird beim Verdunsten dunkler, und lässt einen schwarzgrünen, in Wasser löslichen Körper zurück, woraus Ammoniak ein graues Narcotin niederschlägt, und die filtrirte Flüssigkeit hat eine rothbraune Farbe.

Das in Wasser Unlösliche löst sich in Alkohol mit gelber Farbe auf, und beim Verdunsten verändert es sich ähnlich, wie das in Wasser Auflösliche. Der Rückstand ist in Wasser unlöslich, aber Salzsäure zieht daraus Narcotin aus, worauf Ammoniak dasselbe fleischroth niederschlägt.

2. Durch *Salpetersäure,* in concentrirtem Zustande, wird das Narcotin zerstört, indem es sich dadurch gelb färbt. In der Wärme wird Oxalsäure und ein gelber bitterer Körper gebildet, dessen Natur nicht genauer untersucht worden ist.

3. Durch *Schwefelsäure* mit *Superoxyden.* a) Mit *braunem Bleioxyd.* Kocht man eine Auflösung von schwefelsaurem Narcotin in Wasser mit diesem Superoxyd, indem eine etwas verdünnte Schwefelsäure tropfenweise hinzugesetzt wird, bis die Base zerstört worden ist, so erhält man nach E. Marchand durch Verdunsten der Flüssigkeit einen braunen, höchst bitter schmeckenden Körper, welchen er *Narcotéine* genannt hat. Er löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, aber wenig in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit einer schön rothen Farbe, von Salpetersäure dagegen mit gelber Farbe aufgelöst.

b) Mit *Mangansuperoxyd.* Diese Verwandlung ist von Wöhler studirt worden und hat sehr merkwürdige Resultate gegeben, wovon ich schon bei der Beschreibung der Opiansäure einen Theil angeführt habe. Ich erinnere hier wieder daran, dass wenn man Narcotin, in einem grofsen Ueberschusse von mit Wasser verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, mit feingeriebenem Braunstein kocht, den man in kleinen Portionen nach einander hinzusetzt, nach den bei der Opiansäure genauer

angegebenen Vorschriften, die Opiansäure daraus beim Erkalten anschiefst. Die Bestandtheile des Paarlings im Narcotin theilen sich bei dieser Behandlung auf eine solche Weise, dass ein Theil davon die Bildung der Opiansäure veranlasst, während ein anderer Theil, welcher eine viel geringere Anzahl von den einfachen Grundstoffen in sich schliefst, einen neuen Paarling für das Ammoniak bildet, wodurch ein neues Pflanzenalkali hervorgebracht wird, enthalten in der Mutterlauge, aus welcher sich die Opiansäure abgesetzt hat. Diesem neuen Pflanzenalkali hat Wöhler den Namen *Cotarnin* gegeben, gebildet durch Umstellung der Buchstaben in dem Worte Narcotin.

Cotarnin. Die Mutterlauge von der Opiansäure enthält ein Gemenge von schwefelsaurem Manganoxydul und schwefelsaurem Cotarnin, und aufserdem einen gelben Farbstoff. Diese Flüssigkeit wird bis zum Sieden erhitzt und während des fortgesetzten Siedens mit einer Lösung von kohlensaurem Natron vermischt, wodurch zuerst die freie Säure in der Flüssigkeit gesättigt, und darauf kohlensaures Manganoxydul gefällt wird. Das Cotarnin bleibt in der warmen Flüssigkeit aufgelöst, welche nun ein wenig überschüssiges kohlensaures Natron enthält. Die filtrirte Flüssigkeit wird genau mit Schwefelsäure gesättigt und eine Lösung von Quecksilberchlorid hineingetropft, welches ein Doppelsalz: Cotarninammonium-Quecksilberchlorid niederschlägt. Wenn dann kein Niederschlag mehr gebildet wird, so bringt man das in Wasser fast unauflösliche Doppelsalz auf ein Filtrum und wäscht es mit Wasser gut aus. Die noch feuchte Masse wird in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wodurch ungelöstes Schwefelquecksilber und eine Lösung von saurem Cotarninchlorammonium erhalten werden, welche letztere abfiltrirt wird, worauf man sie mit Barythydrat sättigt, welches im schwachen Ueberschuss hinzugesetzt wird, und zur Trockene verdunstet. Der wohl ausgetrocknete Rückstand wird mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht, welcher das Cotarnin auszieht und dieses beim Verdunsten in Gestalt einer tief gelben, grobstrahligen Masse zurücklässt. Die Farbe gehört ihm jedoch nicht an, sondern sie rührt von dem fremden gelben Farbstoff her.

Blyth fällt die Auflösung des Cotarnins mit Platinchlorid, dem Salzsäure zugesetzt worden ist. Das gefällte Doppelsalz

wird mit kaustischem Ammoniak vermischt, zum Sieden erhitzt und Schwefelwasserstoff hineingeleitet, wodurch sich alles auflöst, indem ein lösliches Ammoniumsulfoplatinat gebildet wird. Die Lösung wird mit Salzsäure übersättigt, wodurch Platinsulfid, wiewohl nicht vollständig, niederfällt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist noch braun. Das Cotarnin wird daraus durch Kalihydrat niedergeschlagen, wobei ein Theil davon in dem frei gewordenen Ammoniak aufgelöst bleibt, welches dann abgedunstet werden muss, wobei der Rest vom Cotarnin niederfällt.

Das gefärbte Cotarnin wird in Salzsäure aufgelöst, die Lösung bis zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht und dann aus der filtrirten Flüssigkeit durch Kalihydrat wieder niedergeschlagen. Dann löst man es in siedendem Wasser auf und lässt es daraus in Krystallen anschiefsen.

Das Cotarnin bildet farblose, sternförmig gruppirte Nadeln, schmeckt sehr bitter und reagirt alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier. Es schmilzt bei + 100°, giebt dann Wasser ab, und wird braun, ohne dass diese Färbung die Folge einer Zersetzung ist. In stärkerer Hitze wird es verkohlt unter Ausstofsung eines widrig riechenden Dampfes. Die zurückbleibende Kohle ist schwierig zu verbrennen, aber sie giebt dabei keinen Rückstand. Das Cotarnin löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, aber bedeutend mehr in siedendem. Alkohol löst es auf, entzieht ihm aber Wasser, so dass eine braune Lösung erhalten wird, gleichwie das durch Schmelzen von seinem Wasser völlig befreite Cotarnin. Wird die Lösung verdunstet, ohne dass man sie mit Wasser versetzt hat, so bleibt das Cotarnin amorph zurück. Es löst sich leicht in Aether auf. Auch wird es von Ammoniak aufgelöst, aber nicht von Kalihydrat. Seine Auflösung in siedendem Wasser fällt sowohl Eisenoxyd als auch Kupferoxyd aus den Salzen derselben.

Nach Wöhler's und Blyth's übereinstimmenden Analysen besteht es aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	25	66,707		
Wasserstoff . .	26	5,763	Ammoniak	7,548
Stickstoff	2	6,218	Paarling	92,452
Sauerstoff . . .	6	21,312		

Atomgewicht = 2815,30. $NH^3 + C^{25}H^{20}O^6$ = *cot* Ak. Das

farblose krystallisirte Cotarnin ist Cotarninammoniumoxydhydrat = *cot* Åm + Ḣ. Das Atomgewicht desselben = 3040,26. Bei + 100° geht es in Cotarninammoniak über, unter Verlust von 2 At. oder 7,399 Proc. Wasser.

Die Zersetzung des Narcotins durch Schwefelsäure und Mangansuperoxyd lässt sich durch folgendes Schema darstellen, wobei jedoch der gelbe, noch nicht untersuchte Farbstoff, welcher zugleich gebildet wird, nicht mit aufgenommen ist:

1 At. Cotarnin .	= 25 C	+ 26 H	+ 2 N	+	6 O
1 At. Opiansäure	20 C	+ 18 H		+	9 O
1 At. Kohlensäure	1 C			+	2 O
3 At. Wasser . .		6 H		+	3 O
1 At. Narcotin mit 6 At. Sauerstoff	= 46 C	+ 50 H	+ 2 N	+	20 O.

Cotarninsalze. Nur wenige sind untersucht. Sie schmecken sehr bitter, sind leicht löslich in Wasser, und werden durch Kalihydrat gefällt, aber nicht durch kaustisches Ammoniak, besonders wenn man die Lösung des Salzes zum Ammoniak setzt.

Cotarnin-Chlorammonium (salzsaures Cotarnin), *cot* Am Ɛl, ist sehr leicht löslich in Wasser und schiefst erst aus einer sehr concentrirten Lösung in langen, seideglänzenden Nadeln an, welche 5 At. oder 14,64 Proc. Wasser enthalten, die bei + 100° weggehen. So lange das Cotarnin den gelben Farbstoff enthält, zeigt es wenig Neigung zum Krystallisiren, und seine Lösung wird auch dann nicht durch Alkali gefällt.

Cotarninammonium-Quecksilberchlorid, cot Am Ɛl + 2 Hg Ɛl, fällt in Gestalt eines dicken Coagulums nieder, welches, wenn der Farbstoff noch nicht abgeschieden worden ist, eine blassgelbe Farbe hat. Aus einer etwas verdünnten warmen Lösung fällt es nicht sogleich nieder, sondern es bildet dann erst beim Erkalten eine Zusammenhäufung von feinen, blassgelben Krystallen. Es kann durch Wiederauflösen in warmem Wasser umkrystallisirt werden, aber es scheint sich bei jeder Wiederauflösung etwas zu verändern.

Cotarninammonium-Platinchlorid, cot Am Ɛl + Pt $Ɛl^2$, schlägt sich, wenn man die kalten Lösungen der Salze vermischt, in Gestalt eines blassgelben Krystallpulvers, ähnlich dem Platinsalmiak, nieder. Aus einer verdünnten warmen Lösung fällt

es nicht sogleich nieder, sondern es setzt sich in gelbrothen warzenförmigen Krystallen daraus ab. Man kann dieses Salz direct aus Narcotinplatinchlorid bereiten, wenn man dieses mit einer Lösung von Platinchlorid kocht, von dem ein bedeutender Ueberschuss angewandt wird, wobei es sich dann auf der Oberfläche der Flüssigkeit in rothen Krystallen absetzt. Das Salz enthält 22,89 Proc. Platin.

Cotarninammonium-Goldchlorid entsteht durch Vermischung beider Salze und ist nach Blyth ein prachtvoll dunkelrothes Salz.

Von den Cotarninammoniumoxydsalzen sind keine beschrieben worden. Man weifs nur, dass Gallusgerbsäure das Cotarnin aus den Lösungen seiner neutralen Salze niederschlägt.

Eine einzige *Verwandlung* des Cotarnins ist von Wöhler beschrieben worden, wobei das Cotarnin in eine eigene Säure verwandelt wird, von ihm genannt:

Apophyllensäure. Man zersetzt Cotarninammonium-Platinchlorid in Wasser durch Schwefelwasserstoff, filtrirt das Schwefelplatin ab, übersättigt die saure Flüssigkeit mit Barythydrat und verdunstet sie dann zur Trockene. Der Rückstand wird mit wasserfreiem Alkohol ausgekockt, worin sich Cotarnin auflöst, während Baryt und apophyllensaure Baryterde ungelöst zurückbleiben. Wird das Barytsalz lange Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so bekommt man eine gelbe Lösung, welche nach dem Filtriren und Verdunsten gelbe Krystalle absetzt, die durch Umkrystallisiren farblos erhalten werden. Wahrscheinlich ist diese Säure ein Zersetzungsproduct des Cotarnins in dem Platindoppelsalze.

Sie ist eine stickstoffhaltige Säure, welche sowohl mit als auch ohne Wasser krystallisirt erhalten wird. Mit Krystallwasser bildet sie scharfe, farblose Rhombenoctaëder, welche Quadratoctaëdern sehr nahe kommen. Die Basenwinkel sind 92° und 88°, und die Kantenwinkel 106° 28′, 103° 24′ und 119°. Sie lassen sich leicht parallel mit der Base theilen, und die Durchgangsfläche hat Perlmutterglanz, ähnlich wie beim Apophyllit, wovon der Name für die Säure abgeleitet wurde. Sie verlieren ihr Krystallwasser beim Erwärmen, selbst in Wasser, und werden dadurch weifs, ohne zu zerfallen. Dieses Wasser beträgt 9 Procent. In Wasser lösen sie sich wenig und langsam, und wird dasselbe damit bis zur Sättigung gekocht, so

schiefsen sie beim Erkalten in vereinigten langen Prismen wieder an, welche nicht fatisciren. Aus einer nicht gekochten Lösung schiefsen sie wasserhaltig in Quadratoctaëdern an. Sie sind unlöslich in Alkohol und in Aether, schmecken schwach sauer und zusammenziehend, röthen stark Lackmuspapier und geben bei der trockenen Destillation Leukolin.

Diese Säure giebt mit Basen lösliche Salze. Das Ammoniaksalz ist leicht löslich und krystallisirt in Tafeln. Das durch doppelte Zersetzung gebildete Silbersalz setzt sich allmälig in Krystallsternen ab. Es verpufft in gelinder Wärme eben so heftig, wie oxalsaures Silberoxyd. Der Rückstand ist kohlschwarz und lässt beim völligen Verbrennen einen Schwamm von weifsem Silber zurück.

Es glückte nicht immer nach der oben beschriebenen Bereitungsmethode die Apophyllensäure zu erhalten, auch wurde sie nur in geringer Menge erhalten, ein Umstand, der ihr ausführlicheres Studium verhinderte. — Wir kommen nun wieder zu der unterbrochenen Abhandlung der Verwandlungen des Narcotins.

4. Durch *Platinchlorid.* Diese Verwandlung ist von Blyth studirt worden. Wird Narcotin in überschüssiger Salzsäure aufgelöst, diese Lösung mit Platinchlorid im grofsen Ueberschusse vermischt und dann gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit beim ersten Erwärmen pomeranzenroth und beim Beginn des Kochens dunkelroth. Diese Farbe nimmt auch das ausgefällte Doppelsalz an, während es gleichzeitig schmilzt. Dabei setzt sich auch ein wenig Opiansäure ab. Nach einem halbstündigen Kochen löst sich das Abgesetzte wieder auf und an der Oberfläche der Flüssigkeit sammeln sich dunkelrothe Krystalle von Cotarninammonium-Platinchlorid. Aus der siedend filtrirten Flüssigkeit schiefst beim Erkalten Opiansäure an. Die Flüssigkeit ist nun dunkel gefärbt und giebt beim Verdunsten zuerst noch mehr Opiansäure, darauf diese gemengt mit krystallisirter Hemipinsäure und zuletzt, wenn auch Salzsäure wegzudunsten anfängt, bleibt eine dunkelrothe Flüssigkeit übrig, woraus noch Hemipinsäure anschiefst, und die davon getrennte Mutterlauge enthält Ammonium-Platinchlorür. Wird diese dann noch weiter verdunstet, so setzt sich ein schmutzig weifses Pulver daraus ab, welches nicht untersucht worden ist, aber welches vielleicht ein Salz von Platinchlorüramid-Ammoniak

sein kann. Aufserdem enthält die Mutterlauge noch Cotarninsalz.

Die Gegenwart von Platinchlorür in dem Rückstande erklärt den Vorgang der Verwandlung. Das Chlorid hat 1 Aequivalent Chlor abgegeben, welches sich auf Kosten von Wasser in Salzsäure verwandelt hat, wodurch aus dem Wasser der Sauerstoff frei wurde, durch welchen eine ähnliche Einwirkung stattfand, wie bei der Anwendung von Schwefelsäure und Mangansuperoxyd.

Wird das Platinchlorid in geringerer Quantität angewandt, z. B. 1 Atomgewicht Platinchlorid auf 2 Atomgewichte von dem Narcotinammonium-Platinchlorid, so werden die Verwandlungs-Phänomene nicht völlig dieselben. Aus der Flüssigkeit, nachdem sie eine Weile gekocht hat, schiefst ein Platindoppelsalz in Gestalt von langen, hell orangegelben Nadeln an, welche weder dem Narcotin noch dem Cotarnin-Doppelsalze ähnlich sind. Dieses Salz ist eine chemische Verbindung von diesen beiden Doppelsalzen = (*nrc* Am Gl + Pt Gl^2) + (*cot* Am Gl + Pt Gl^2). Wird es einige Augenblicke mit Ammoniak gekocht, so zersetzt es sich in Narcotin und in Platinsalmiak, welche ungelöst bleiben, und in Cotarnin, welches von dem Ammoniak aufgelöst wird, so dass es daraus durch Verdunsten erhalten werden kann. Aus dem Platinsalmiak wird das Narcotin durch siedenden Alkohol ausgezogen. Die Ursache ihrer Bildung liegt offenbar darin, dass, wenn das Platinchlorid nicht zur völligen Zerstörung des ganzen Narcotingehalts hinreicht, sich das Doppelsalz von dem unzerstörten Narcotin mit dem Platindoppelsalze des neu gebildeten Cotarnins vereinigt.

Blyth hat dies jedoch auf eine andere Weise erklärt. Er analysirte das Salz mit Sorgfalt und nahm darin eine neue Base gebildet an, verbunden mit 1 At. Platinchlorid. Diese Base würde dann zusammengesetzt sein aus $\frac{1}{2}$ At. Narcotin und $\frac{1}{2}$ At. Cotarnin, worin jedoch der Gehalt an Kohlenstoff nicht höher als bis zu $35\frac{1}{2}$ At. geht, was er aber zu gerade 36 Atomen berechnete. Auf diese Weise bekam er scheinbar ein neues Pflanzenalkali, welches er Narcogenin nannte, und welches aus $NH^3 + C^{36} H^{38} N^2 O^{10}$ bestehen und nur in der Verbindung mit dem Platinsalze existiren sollte. Wird es davon abgeschieden, so sollte es sich auf die Weise zersetzen, dass auf einmal 2 At. von der Base getheilt würden,

in 1 At. Narcotin, 1 At. Cotarnin und 1 At. Kohlensäure, zu deren Bildung der Sauerstoff aus der Luft hergenommen würde. Blyth stützte diese Ansicht auf eine Analyse des Platindoppelsalzes, wobei der Kohlenstoffgehalt nach der einen Ansicht 40,04 und nach der anderen 40,39 Proc. sein muss. Zwischen beiden entscheidet wohl schwerlich die Analyse mit einiger Sicherheit; aber Blyth wandte ein Salz zur Analyse an, welches gewiss nicht völlig rein war, weil die Analyse bis zu 40,62 Proc. Kohlenstoff gab. Das Narkogenin also wird die Reihe der Pflanzenalkalien nicht vermehren.

5. Durch *Erhitzen*. Hierüber hat Wöhler folgende Versuche angestellt. Wird Narcotin im Oelbade bis zum Schmelzen erhitzt, so fängt es an sich zu färben und wird zuletzt tief rothgelb. Bei + 220° bläht es sich auf einmal auf, entwickelt Ammoniakgas und erstarrt sogleich zu einer blasigen Masse, die beim Zerreiben ein braunes Pulver giebt. Wird dieses Pulver mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, der Rückstand in kaustischem Kali aufgelöst und mit Salzsäure daraus wieder niedergeschlagen, so erhält man einen gelatinösen, voluminösen, rothgelben Niederschlag, ähnlich dem von gefälltem Eisenoxyd. Ausgewaschen, getrocknet und in siedendem Alkohol aufgelöst, giebt er eine tief rothgelbe Lösung und einen geringen schwarzbraunen Rückstand. Die Lösung wird durch Wasser gefällt und lässt beim Verdunsten einen dunkelbraunen Körper zurück. Durch langes Kochen mit Wasser verliert er seine Löslichkeit in Ammoniak und fast auch in kaustischem Kali. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus 64,62 Kohlenstoff, 5,01 Wasserstoff und 30,37 Sauerstoff. Er ist eine huminartige Säure, welche Wöhler *Humopinsäure* nennt. Ihr Barytsalz, welches analysirt wurde, enthielt 18 Procent Baryt.

Wird die Humopinsäure nach ihrer ersten Bereitung mit Wasser ausgezogen, so erhält man eine gelbe Lösung, welche, aufser der Humopinsäure, eine in Wasser lösliche organische Base enthält. Salzsäure schlägt daraus die Humopinsäure nieder, während die Basis mit dieser Säure verbunden aufgelöst bleibt. Auch die Salzsäure, womit die Humopinsäure ausgezogen worden ist, enthält dieselbe Base, welche daraus durch die Chloride von Platin und von Quecksilber niedergeschlagen wird, aber nicht rein, sondern gemengt mit anderen Zersetzungsproducten, welche sowohl dem Niederschlag als auch

der Flüssigkeit eine blaue oder blaugrüne Farbe ertheilen, und mit Eisenchlorid nimmt sie eine bläulich schwarze Farbe an. Es glückte inzwischen nicht, sie so rein von diesen fremden Einmengungen zu erhalten, dass ihre Eigenschaften beurtheilt werden konnten. Beide Niederschläge sind in Wasser auflöslich. Das Quecksilberdoppelsalz schiefst daraus in kleinen weifsen, und das Platinsalz in rothgelben, warzenähnlichen Krystallen an, das Platinsalz enthält 13,4 Procent Platin.

Das Narcotin hat eigentlich keine Anwendung gefunden. Bei der Bereitung der Morphinpräparate sucht man es auf jede mögliche Weise zu entfernen. Welche Wirkungen es als Heilmittel hervorbringen kann, ist nicht durch Versuche ermittelt worden. Wir haben Angaben von Orfila, dass Menschen mehrere Drachmen an einem Tage ohne Nachtheil nehmen können. Nach einer anderen Erfahrung verfallen Hunde in Stupor und sterben endlich, besonders wenn das Narcotin in Oel aufgelöst gewesen war. Wahrscheinlich ist es nicht so unwirksam, wie es nach Orfila's Angabe den Anschein hat.

Einige andere, weniger sicher bekannte Pflanzenalkalien aus Opium.

Bei den vielen Versuchen, denen das Opium zur Bereitung des Morphins im Grofsen unterworfen wurde, und wobei erfahrene Chemiker die Operationen leiteten und verfolgten, sind Körper abgeschieden erhalten worden, welche bestimmte Verschiedenheiten von den beschriebenen 4 Basen zeigen, und welche dabei basische Eigenschaften besitzen. Zwei hierher gehörige Körper: Narcein und Pseudomorphin, sind von Pelletier, und einer, das Porphyroxin, von Merck entdeckt worden.

Pelletier gab folgende Beschreibung seiner Darstellungs-Methode des Narceins: Das im Wasser gelöste, wässerige Opiumextract wird kochend mit Ammoniak vermischt, bis die Lösung einen kleinen Ueberschuss davon enthält, der, wenn er zu bedeutend geworden wäre, durch fortgesetztes Kochen ausgetrieben werden muss, worauf man die Lösung langsam erkalten lässt; sie setzt dann Morphin mit ganz wenig Narcotin und Mekonin-Krystallen ab. Die Lösung wird zu einem ge-

ringen Volumen eingedampft, wobei sie noch etwas Morphin giebt. Sie enthält nun Mekonsäure, welche durch Fällung mit Barythydrat weggeschafft wird; man filtrirt, fällt die Baryterde mit etwas kohlensaurem Ammoniak und verdampft die klare Lösung im Wasserbade bis zur Consistenz eines dicken Syrups. Indem man sie nun einige Tage lang an einem kühlen Orte stehen lässt, schiefst das Narcein an, und die extractartige Masse bekommt ein mufsartiges Ansehen. Durch Auspressen wird das Extract ausgeschieden, und die unreinen Krystalle in kochendem wasserfreien Alkohol gelöst, wobei eine schwarze, klebrige Masse ungelöst bleibt. Der gröfste Theil des Alkohols wird durch Destillation abgeschieden; aus der übrig bleibenden Lösung krystallisirt dann das Narcein. Es ist gefärbt, kann aber durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren ganz schneeweifs erhalten werden. Noch leichter wird dies erreicht, wenn man das Narcein in einer kochenden schwachen Kalilauge auflöst, die Lösung mit Acetylsäure ein wenig übersättigt, und dann zum Erkalten hinstellt, worauf das Narcein rein auskrystallisirt.

Couërbe bereitet das Narcein auf folgende Weise: Das Opium wird mit Waser ausgezogen, die Lösung bis zu 12° oder 15° nach Baumé's Aräometer concentrirt und dann mit so viel Chlorcalcium vermischt, dass dieses $\frac{1}{8}$ vom Gewichte des angewandten Opiums beträgt. Das Gemisch wird bis zum Sieden erhitzt, und dann erkalten gelassen, wobei es durch auskrystallisirende mekonsaure Kalkerde fast zu einem Brei erstarrt, worin gleichzeitig auch Krystalle von Morphin- und Codein-Chlorammonium enthalten sind. Die schwarze Mutterlauge wird durch Auspressen abgeschieden, bis zur Consistenz eines dicken Syrups verdunstet und dann mit salzsäurehaltigem Wasser verdünnt, wobei sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine schwarze zähe Masse abscheidet, welche entfernt wird. Dann wird die Flüssigkeit filtrirt und mit Ammoniak vermischt, wodurch Thebain und Morphin niedergeschlagen werden, die man abfiltrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird bis zur Honigdicke verdunstet und mit Aether behandelt, welcher einen anderen krystallisirenden Körper, nämlich das Mekonin, welches beim Opium angeführt werden soll, auszieht. Dieses Mekonin wird durch eine wiederholte Behandlung mit Aether vollständig ausgezogen, und darauf die Masse an einem

kühlen Ort ruhig stehen gelassen. Sie erstarrt dann allmälig krystallinisch und das Krystallisirte ist Narcein, welches ausgepresst und dann weiter nach dem oben angegebenen Verfahren gereinigt wird.

Das Narcein hat folgende Eigenschaften:. Es krystallisirt in harrfeinen, verwebten Nadeln, die unter dem Mikroskop als platte 4seitige Prismen erscheinen. Es ist ohne Farbe und Geruch, hat einen schwach bitteren, etwas stechenden Geschmack, ähnlich demjenigen, den man empfindet, wenn man die Zunge zwischen ein Stück Silber und ein Stück Zink hält, und beide vor der Zungenspitze berührt. Bei + 14° braucht es 375 Thle. Wasser zur Auflösung, von kochendem 275 Thle. Es ist löslich in Alkohol, aber nicht löslich in alkoholfreiem Aether, wodurch es leicht von dem in Aether löslichen Mekonin zu reinigen ist. Es schmilzt bei + 92°. Beim Erkalten erstarrt es zu einer weifsen, durchscheinenden Masse, die auf der Oberfläche dendritische Spuren von Krystallisation zeigt. Bei + 110° wird es gelb und zersetzt sich bei der Destillation. Man erhält ein saures Liquidum, ein braunes, balsamisch riechendes Brandharz, und zuletzt ein krystallisirtes saures Sublimat, welches mit Eisenoxydsalzen Blau giebt. Von Säuren, selbst verdünnten, wird das Narcein aufgelöst; werden diese Lösungen verdunstet, so schiefst daraus das Narcein allein und frei von Säure an. Inzwischen scheint es nicht ganz das Vermögen zu entbehren, sich mit Säuren zu verbinden, und diese Verbindungen scheinen bei einem gewissen Wassergehalt blau zu sein. Wird trockenes Chlorwasserstoffsäuregas über Narcein geleitet, so wird eine Portion von dem Gas eingesogen, wodurch sich das Narcein gelb färbt. Befeuchtet man es dann mit Wasser, so wird es schön blau, löst sich aber in mehr Wasser ohne Farbe auf, und wird durch Ammoniak aus dieser Lösung unverändert niedergeschlagen. Auch mit anderen Mineralsäuren, aber nicht mit Pflanzensäuren, werden blaue Verbindungen erhalten, wenn die Säuren, worin das Narcein aufgelöst wird, eine gewisse kleine Menge Wassers enthalten; durch Zusatz von mehr Wasser wird die Lösung farblos, durch Abdunsten aber wird sie zuerst violett und dann wieder blau. Eine blaue Lösung, die durch Zusatz von Wasser ihre blaue Farbe verloren hat, erhält durch Einmischen von geschmolzenem Chlorcalcium ihre blaue Farbe wieder. Die Lösungen

des Narceins in Oxalsäure, Citronensäure oder Weinsäure werden durch Chlorcalcium ebenfalls blau, aber dieses Blau beruht auf der Bildung von chlorwasserstoffsaurem Narcein. Mit Jod verbindet sich das Narcein zu einer schwarzen Masse, die aber eigentlich tief dunkelblau ist, was man erkennt, wenn man sie mit einem weifsen Pulver zusammenreibt. Von kochendem Wasser wird sie ohne Farbe aufgelöst, fällt aber beim Erkalten mit violetter oder blauer Farbe wieder nieder. Die violette oder rothe Verbindung hat Jod verloren, welches durch Kochen ausgetrieben werden kann, so dass das Narcein ungefärbt zurückbleibt und farblos aus der Flüssigkeit erhalten werden kann. Durch concentrirte Säuren wird das Narcein zersetzt. Von Salpetersäure wird es in Oxalsäure verwandelt, die aus einer bitteren Mutterlauge anschiefst.

Bei einem Versuch, die Sättigungscapacität für das Narcein zu bestimmen, fand Couërbe, dass seine Verbindungen so lose sind, dass kein bestimmtes Verbindungs-Verhältniss erhalten werden konnte. Wir besitzen eine Analyse von Pelletier und eine von Couërbe, deren Resultate natürlicherweise nicht controlirt werden können. Sie fanden:

	P.	C.
Kohlenstoff .	54,73	57,018
Wasserstoff .	6,52	6,637
Stickstoff . .	4,33	4,760
Sauerstoff . .	34,42	31,585

Pelletier berechnete seine Analyse mit der Annahme, dass 1 Aequivalent Stickstoff darin enthalten sei, zu $C^{29} H^{48} N^2 O^{16}$, und Couërbe die seinige zu $C^{28} H^{48} N^2 O^{12}$. Aber zu der Zeit, wo diese Analysen gemacht wurden, hatte man kein sicheres Verfahren, den Stickstoffgehalt zu bestimmen, und keinen anderen Weg, das Atomgewicht für das Narcein auszumitteln. Auch sind die Zahlen nach älteren Atomgewichten.

Aufserdem sind die Salze von Narcein eigentlich noch nicht untersucht worden. Wird das Narcein mit mäfsig starker Salzsäure übergossen, so quillt es darin auf zu einem Krystallbrei, der mit einem blauen Liquidum umgeben ist. Das Ganze löst sich in wenigem warmen Wasser farblos auf, die Lösung schmeckt nicht bitter, und nach meinen Versuchen fällt Natrium-Platinchlorid, wenn man dieses in Auflösung hinzufügt, in einigen Augenblicken ein krystallinisches gelbes Doppel-

salz aus, welches in warmem Wasser ein wenig löslich ist, besonders wenn man Salzsäure hinzufügt. Das Salz schiefst theils beim Erkalten und theils beim Verdunsten in dunkelgelben feinen Prismen an, deren Enden schief abgestumpft sind.

Pseudomorphin. Diese Substanz ist ebenfalls von Pelletier entdeckt worden, der sie als eine Salzbasis betrachtet und ihr den Namen von ψευδος, falsch, aus dem Grunde gegeben hat, weil sie mit Eisenoxydsalzen dieselbe Reaction, wie Morphin giebt, indem sie sich nämlich damit blau, und mit Salpetersäure roth färbt, wodurch sie also mit Morphin leicht verwechselt werden kann. Der Name Pseudomorphin kann nicht in der Wissenschaft beibehalten werden. Wenn es sich bestätigen sollte, dass dieser Körper kein Gemenge von Morphin mit einem anderen Körper ist, so möchte ich dafür den Namen *Phormin* vorschlagen, gebildet durch Umsetzung der Buchstaben in dem Worte Morphin. Diese Substanz ist nicht in jedem Opium enthalten. Bei der grofsen fabrikmäfsigen Bereitung des Morphins in Pelletier's Fabrik wurde sie nur zweimal angetroffen und immer in dem Opium aus der Levante. Diese Sorte von Opium giebt, wenn dessen in Wasser gelöste Theile mit Ammoniak gefällt werden, stets ein mit Narcotin stark untermischtes Morphin. Wird dieses Morphin mit kaustischem Natron behandelt, so bleibt das Narcotin ungelöst zurück, und aus der hierauf mit Schwefelsäure übersättigten Lauge wird das Morphin durch Ammoniak gefällt. Wird dann die Lösung filtrirt und verdunstet, so wird sie schwach sauer und setzt eine weifsliche Substanz in glimmerartigen Blättchen ab, die, in kochendem Wasser wieder aufgelöst, wozu viel Wasser nöthig ist, aufs Neue anschiefsen. Diese Blättchen sind eine Verbindung des Pseudomorphins mit Schwefelsäure, von welcher letzteren sie 0,0883 enthalten. Bei + 14° löst Wasser von dieser Verbindung 0,0013 seines Gewichts, kochendes Wasser aber bis zu 0,08, welches beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Um es von der Schwefelsäure zu befreien, muss seine siedendheifse Lösung mit ein wenig Ammoniak versetzt werden, worauf das Pseudomorphin allein auskrystallisirt, aber nicht mehr in so glänzenden Blättchen, wie zuvor. Es ist nun viel schwerlöslicher in Wasser als vorher. Von wasserfreiem Alkohol und Aether wird es nicht aufgelöst, aber Alkohol von 0,833 löst etwas davon auf. Von

Wasser, welches kaustisches Ammoniak enthält, wird es nicht mehr aufgelöst, als von reinem Wasser. Wird dem Wasser aber kaustisches Kali oder Natron zugesetzt, so löst es sich darin in grofser Menge. Durch Säuren kann es daraus ausgefällt werden, aber es enthält dann immer eine Portion der Säure. Von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es wenig, von verdünnter Chlorwasserstoffsäure in gröfserer Menge, und noch mehr von Acetylsäure aufgelöst. Salpetersäure bewirkt damit dieselbe Reaction, wie mit Morphin; es wird damit intensiv roth und am Ende in Oxalsäure verwandelt. Mit neutralen Eisenoxydsalzen, besonders mit Eisenchlorid, wird es, gleichwie das Morphin, blau. Von Eisenchlorid wird es in merklicher Menge aufgelöst, die blaue Auflösung wird beim Kochen grün, und, wenn sie mit Ammoniak gesättigt wird, fällt nur sehr wenig nieder, während die Flüssigkeit weinroth wird. Es kann nicht sublimirt werden, giebt bei der trockenen Destillation Oel und ein saures Wasser, woraus Kali Ammoniak entwickelt. Dabei hinterbleibt eine voluminöse, ohne Rückstand verbrennbare Kohle. Nach Magendie's Versuchen wirkt es nicht giftig. Pelletier hat es analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff . .	52,74
Wasserstoff . .	5,81
Stickstoff . . .	4,08
Sauerstoff . .	37,37,

woraus Pelletier die Formel $C^{30} H^{36} N^2 O^{14}$ berechnete. Aber von dieser Analyse gilt dasselbe, was ich von den Analysen des Narceins bemerkt habe.

Porphyroxin. Dieser Körper ist von Merck entdeckt worden, welcher ihn in dem Opium von Bengalen und von Smyrna fand, aber er wird wohl in jedem Opium enthalten sein. Der Name ist von *πορφύρεος*, purpurfarbig, und von *ὀξύς*, sauer, abgeleitet worden, weil er eine rothe Farbe bekommt, wenn man ihn mit Salzsäure im Ueberschuss erhitzt. Dieser Name kann ebenfalls nicht beibehalten werden. Ich schlage vor, ihn *Opin* zu nennen.

Die Bereitungsart ist folgende: Das zu Pulver geriebene Opium wird zuerst mit Aether behandelt, darauf unter gelinder Digestion mit Wasser, worin ein wenig kohlensaures Kali enthalten ist, um Säuren auszuziehen. Darauf wird der Rückstand

wieder mit Aether behandelt, welcher die frei gemachten Basen Codein und Thebain zugleich mit dem neuen Stoff auszieht. Nach der Verdunstung des Aethers wird der Rückstand in Salzsäure aufgelöst und die Lösung mit Ammoniak gefällt, wobei das Codein in der Lösung zurückbleibt. Der Niederschlag besteht aus Thebain und Opin, die mit Spiritus geschieden werden, worin sich das letztere auflöst, während das Thebain zurückbleibt.

Riegel bereitet das Opin auf folgende Weise: Smyrnaer Opium wird mit Aether ausgekocht, und die Lösung bis zur Trockene abdestillirt. Der harzähnliche Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht, welcher Narcotin und Opin auflöst. Die Lösung wird bis zu einem gewissen Grade abdestillirt, aus der zurückbleibenden Flüssigkeit die Basen durch Ammoniak im Ueberschuss niedergeschlagen, und diese nach dem Auswaschen in Salzsäure aufgelöst. Aus dieser Lösung schiefst, wenn man sie an einem lauwarmen und trockenen Ort stehen lässt, das Narcotin oder sein Salz an, bis zuletzt eine Mutterlauge übrig bleibt, aus welcher sich keine Krystalle mehr absetzen, und welche das Opin enthält. Sie wird abgegossen und das Opin daraus durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen, worauf man es abwäscht und aus einer Lösung in siedendem Alkohol krystallisiren lässt.

Seine Eigenschaften sind folgende: Es krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. Aus den letzteren wird es durch Alkali als eine leichte, voluminöse Masse gefällt, die in der Wärme, gleich einem Harze, zusammenbackt und sich dann zu Pulver reiben lässt. Seine Auflösungen in verdünnten Mineralsäuren werden beim Kochen roth. Aus der rothen Lösung wird das Opin durch Alkali wieder farblos niedergeschlagen. Seine Lösung in Acetylsäure kann gekocht werden, ohne dass sie sich roth färbt. Das Opin zeigt keine alkalische Reaction. Es ist kein einziges von seinen Salzen beschrieben, so wie es auch bis jetzt nicht analysirt worden ist.

Merck giebt als Kennzeichen der Gegenwart von Opium bei gerichtlichen Untersuchungen Folgendes an: Die Flüssigkeit wird durch Verdunsten concentrirt, mit Kalihydrat versetzt und dann mit Aether geschüttelt. In den wieder abgeschiedenen Aether taucht man einen Streifen Papier und lässt

diesen trocken werden, worauf man ihn noch ein Paar Mal eintaucht und trocken werden lässt. Das Papier enthält nun Opin, welches beim Abdunsten darauf zurückbleibt. Wird es dann mit Salzsäure befeuchtet und in den Dampf von siedendem Wasser gehalten, so färbt es sich in Folge der Einwirkung der Säure auf das Opin roth.

Wir haben nun nicht weniger als 7 basische Körper von organischer Zusammensetzung im Opium kennen gelernt. Es kann dabei die Frage aufgeworfen werden: Sind sie alle ursprünglich darin enthalten, oder sind vielleicht einige derselben durch die zu ihrer Bereitung angewandten Processe entstandene Verwandlungsproducte? Diese Frage kann nicht eher beantwortet werden, als bis die Verwandlungen der Haupt-Basen ausführlicher studirt worden sind.

Strychnin.

Das Strychnin ist 1818 von Pelletier und Caventou entdeckt worden. Es kommt in der Natur in mehreren Species von Strychnos vor. Sie fanden dasselbe in der Frucht von *Strychnos Ignatii* (in der Pharmacie Ignaciusbohne genannt), von *Str. Nux vomica* (Krähenaugen) und in dem Holze von *Strychnos Colubrina.* Sie fanden dasselbe nachher noch in einem giftigen Präparat, *Upas* oder *Woorara* genannt, womit die Eingebornen auf Borneo ihre Pfeile zu vergiften pflegen. In allen diesen ist es mit Milchsäure, die man anfangs für eine andere eigene Säure, die Igasursäure, hielt, verbunden enthalten; meistens ist es mit dem Salze noch einer anderen vegetabilischen Salzbasis, dem Brucin, vermischt, von welchem letzteren man es zu befreien hat. Das Upas enthält indessen nur Spuren von letzterem.

Das Strychnin erhält man am leichtesten aus der Ignatiusbohne, welche ungefähr 1½ Proc. davon enthält, aber seine Bereitung daraus wird kostbar. Pelletier und Caventou schreiben vor, die Bohnen zu raspeln, sie mit Aether zu digeriren, welcher ein eigenes Fett auflöst, und sie hierauf mehrere Male mit Alkohol auszukochen, diesen abzudestilliren und darauf das übrigbleibende Extract mit Wasser und Magnesia zu kochen. Der Niederschlag wird wohl ausgewaschen, getrock-

net und mit wasserfreiem Alkohol gekocht, welcher das Strychnin auszieht. Die Ignatiusbohne enthält sehr wenig Brucin.

Aber theils ist die Ignatiusbohne nicht immer so leicht zu bekommen, theils ist die Behandlung mit Aether auch kostbar, während dagegen die Krähenaugen überall zu haben sind. Sie enthalten zwar weniger Strychnin und sind schwer zu zerkleinern, aber dessen ungeachtet können sie mit gröfserem Vortheil angewendet werden. Man trocknet die Krähenaugen im Backofen, wodurch sie so spröde werden, dass sie, noch heifs, und ehe sie wieder Feuchtigkeit angezogen haben, zu Pulver gestofsen werden können; dieses wird mit Alkohol digerirt, so lange dieser noch etwas auflöst, und die Auflösung abdestillirt, bis der gröfste Theil von Spiritus abgedampft ist. Oder man befeuchtet auch die Krähenaugen mit ganz wenig Wasser oder Essig, bis sie so weich geworden sind, dass sie sich zerrühren lassen, worauf sie mit Spiritus übergossen und mehrere Male mit neuen Portionen digerirt werden. Der Spiritus wird dann abdestillirt. Die schleimige Beschaffenheit, welche durch Behandlung der Krähenaugen mit Säure und Wasser entsteht, veranlasst diese Anwendung von Alkohol; aber sie kann umgangen werden, wenn man die Krähenaugen mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Wasser kocht, bis dadurch der schleimige Körper in Traubenzucker verwandelt worden ist, wodurch die Lösung dünnflüssig wird. Nach jedem Verfahren wird eine saure Auflösung des Pflanzenalkali's erhalten, und diese wird mit viel Wasser vermischt und mit Magnesia gekocht, welche das Strychnin ausfällt *). Der Niederschlag wird gut mit kaltem Wasser gewaschen und mit kochendem Alkohol von 0,806 behandelt. Diese Auflösung wird bis zur dünnen Syrupsconsistenz abdestillirt; sie bildet nach dem Erkalten ein Magma, welches nach einiger Zeit körnig wird. Sobald dies geschehen ist, wird es durch Waschen mit kaltem Spiritus von 0,88 spec. Gewicht vom Extractiv- und Farbstoff, so wie von Brucin befreit; das Strychnin bleibt dabei unaufgelöst, man löst es in kochendem Alkohol auf und lässt es anschiefsen. Schlägt man bei dieser Darstellung die

*) Aus der filtrirten, dem freiwilligen Verdampfen überlassenen Flüssigkeit werden, nach Pelletier und Caventou, auf jedes Pfund med. Gewicht Krähenaugen 10 Gran krystallisirtes Brucin erhalten.

Salzbase, statt mit Magnesia, mit kaustischem Kali oder Ammoniak nieder, so scheidet sie sich als eine zähe, klebrige Masse aus, die nach einigen Tagen in der Luft aufschwillt und zu Pulver zerfällt, indem sie Wasser anzieht. Dies rührt von dem darin enthaltenen Brucin her, welches wasserfrei niedergeschlagen wird, und sich in Hydrat verwandelt. 1 Pfd. med. Gew. Krähenaugen giebt 17, höchstens 18 Gran Strychnin.

Nach Wittstock erhält man nach folgender Methode aus 16 Unzen Krähenaugen 40 Gran salpetersaures Strychnin und 50 Gran salpetersaures Brucin. Die Krähenaugen werden mit Branntwein von 0,94 einmal aufgekocht, die Flüssigkeit abgegossen, die Krähenaugen im Trockenofen getrocknet, worauf sie sich leicht pulvern lassen. Sie werden dann noch 2—3 Mal mit Branntwein ausgezogen, die Flüssigkeit alle zusammengossen und der Weingeist abdestillirt. Die übrigbleibende Flüssigkeit wird mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, wodurch Farbstoff, Fett und Pflanzensäuren ausgefällt werden. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird so weit eingedampft, dass für jede 16 Unzen Krähenaugen 6—8 Unzen Flüssigkeit bleiben, auf diese Menge 2 Drachmen Magnesia zugesetzt, und damit mehrere Tage lang stehen gelassen, damit sich auch alles Brucin ausscheidet. Der Niederschlag wird auf Leinwand gebracht, ausgepresst, mit kaltem Wasser wieder angerührt, wieder ausgepresst, und dies einige Mal wiederholt. Hierauf wird er getrocknet, gepulvert, mit Alkohol von 0,835 ausgezogen, und von diesem Auszug der Alkohol dann abdestillirt, wobei sich das Strychnin als weifses, krystallinisches Pulver ausscheidet und schon so ziemlich rein erhalten wird, während in der Mutterlauge das Brucin bleibt. Es ist aber nun am besten, sowohl diese als das Strychnin zusammen in sehr verdünnter Salpetersäure, von der man keinen Ueberschuss zusetzen darf, aufzulösen, und bei mäfsiger Wärme abzudampfen, wobei das Strychninsalz in federartigen, völlig weifsen und reinen Krystallen anschiefst, die man wegnimmt. Später krystallisirt ein Theil Brucinsalz in festen Krystallen, das meiste aber bildet wegen fremder Einmengungen eine gummiähnliche Masse, die man wieder mit Magnesia, Alkohol u. s. w. zu behandeln hat, um das Brucinsalz krystallisirt zu bekommen. Beim Ausfällen des Brucins bleibt immer viel

aufgelöst, dass sich erst nach 6—8 Tagen in krystallinischen Körnern absetzt.

Das Strychnin schiefst aus einer mit Wasser etwas verdünnten Alkoholauflösung beim freiwilligen Verdampfen in sehr kleinen, weifsen, vierseitigen, von allen 4 Flächen aus zugespitzten Prismen an. Zuweilen verschwindet das Prisma und die Endspitzen bilden Octaëder. Bei schneller und zu weit getriebener Abdampfung setzt es sich als körniges Pulver ab. Auf Pflanzenfarben reagirt es sehr deutlich alkalisch, und hat einen höchst bitteren, fast unerträglichen und hintennach etwas metallischen Geschmack. Es hat keinen Geruch, ist an der Luft unveränderlich, schmilzt nicht beim Erhitzen, verliert dabei kein Wasser und zersetzt sich schon bei einer Temperatur zwischen + 312° und 315°. In Wasser ist es äufserst schwer auflöslich; von kochendem bedarf es 2500 und von kaltem 6667 Thle. zur Auflösung, und diese letztere Auflösung mit noch 100 Mal so viel Wasser verdünnt, schmeckt bemerklich bitter. In wasserfreiem Alkohol ist das Strychnin nicht löslich. Bei + 15° löst Alkohol von 0,820 nur Spuren auf. Erst wenn er verdünnter ist, löst er bemerklichere Mengen auf; in der gröfsten Menge ist es, nach Duflos, in dem von 0,889 löslich, welcher bis 5 Proc. seines Gewichts aufnehmen kann. Von Aether wird es wenig oder nicht aufgenommen. Flüchtige Oele lösen dasselbe auf, und aus einer solchen in der Wärme gesättigten Auflösung schiefst beim Erkalten ein Theil vom Aufgelösten an. Fette Oele lösen höchst unbedeutend davon auf, nehmen aber einen bitteren Geschmack davon an.

Die Zusammensetzung des Strychnins ist noch einer gewissen Unsicherheit unterworfen. Die Analysen von Pelletier, Dumas, Liebig, Regnault und Gerhardt kommen einander sehr nahe, aber das Atomgewicht des Strychnins ist so hoch, dass sich die geringen Abweichungen, welche bei den Bestimmungsversuchen des Atomgewichts durch die Analyse des Platindoppelsalzes entstehen, im Zusammenhang mit den Variationen bei der Analyse der Base auf eine solche Weise erklären lassen, dass man die Wahl zwischen mehreren, ungefähr gleich wahrscheinlichen Formeln bekommt. Die Formel, welche Gerhardt nach seiner und nach Regnault's Analyse berechnet, hat, so weit es jetzt beurtheilt werden kann, die gröfste Wahrscheinlichkeit für sich. Sie giebt:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff	44	75,898		
Wasserstoff	48	6,878	Ammoniak	4,88
Stickstoff	4	8,039	Paarling	95,12
Sauerstoff	4	9,185		

Atomgewicht = 4354,92 . $NH^3 + C^{44} H^{42} N^2 O^4$ = *str* Ak.
Das Strychnin vereinigt sich nicht mit Wasser.

Regnault berechnete seine Analyse zu $C^{43} H^{46} N^4 O^4$, und Liebig hat aus seiner Analyse die Formel $C^{44} H^{46} N^4 O^4$ berechnet. Das Platindoppelsalz muss nach der hier vorgezogenen Formel 17,781 Procent Platin enthalten. Liebig fand bei drei Versuchen: 17,678; 17,749; 18,098 Proc.

Die *Strychninsalze* sind mehr untersucht, als die Salze der übrigen vegetabilischen Salzbasen. Das Strychnin gehört zu den basischsten und schlägt die meisten nicht alkalischen unorganischen Basen nieder, von denen mehrere Doppelsalze damit geben. Der Geschmack der Salze ist höchst bitter und unangenehm. Diese Bitterkeit ist so bedeutend, dass 1 Theil von einem Strychninsalze, wenn man es in mehreren Tausend Theilen Wasser auflöst, eine sehr bitter schmekende Flüssigkeit giebt. Im Allgemeinen dient zur Erkennung des Strychnins der Umstand, dass eine auch schwache Lösung eines seiner Salze mit einer starken Lösung von Rhodankalium vermischt nach einigen Minuten sternförmige Gruppen von Strychnin-Rhodanammonium absetzt. Die Angabe, nach welcher die Salze von Strychnin durch Salpetersäure roth gefärbt werden sollen, ist nur dann richtig, wenn das Strychnin mit Brucin verunreinigt ist, was häufig stattfindet. Nach Duflos werden aufgelöste Strychninsalze durch Goldchlorid hellblau und durch mangansaures Kali grünlich gefärbt. Durch die Superoxyde von Mangan oder von Blei, so wie durch concentrirte Schwefelsäure, besonders wenn sie eine Spur Salpetersäure enthält, werden sie blau, selbst tief dunkelblau.

Strychnin-Chlorammonium (salzsaures Strychnin), *str* Am Gl, schiefst in warzenförmig zusammengehäuften vierseitigen Nadeln an, welche an der Luft unklar werden. Es enthält Krystallwasser, welches in der Luft daraus weggeht; aber bei + 100° bleiben noch 2 At. zurück, welche erst bei + 150° weggehen.

In Wasser löst es sich viel leichter auf, als das schwefelsaure Salz. Beim Erhitzen des Salzes, bis zur anfangenden Zersetzung der Base, entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure. Quecksilberchlorid fällt aus der Auflösung des Strychnin-Chlorammoniums ein weifses, flockiges Doppelsalz; dasselbe ist mit dem Quecksilbercyanid der Fall.

Strychninammonium - Platinchlorid, *str* Am Ɛl + Pt Ɛl², fällt beim Vermischen der Lösungen von beiden Salzen nieder, in Gestalt eines gelben Pulvers, welches, wie oben angeführt wurde, 17,781 Procent Platin enthält.

Strychnin-Jodammonium schiefst in weifsen Nadeln an. Es ist in kaltem Wasser so wenig löslich, dass es aus anderen Strychninsalzen durch Jodkalium gefällt wird. Es ist in Alkohol viel leichter löslich als in Wasser. Die Krystalle enthalten nach Regnault 4 At. Wasser.

Wird das Strychnin mit einem gleichen Atomgewicht Jod zusammengerieben und dann mit 90 procentigem Alkohol gekocht, so löst dieser ein *Strychninammonium-Sesquijodür* auf, welches beim Erkalten in glänzenden gelben Blättern anschiefst, die dem Musivgold nicht unähnlich aussehen. Es besteht nach Regnault's Analyse aus *str* Am I + *str* Am I². Es ist unlöslich in Wasser, selbst siedendem, sowie auch in Aether, hat anfänglich keinen Geschmack, schmeckt aber hintennach bitter und zusammenziehend.

Strychnin-Cyanammonium wird durch Auflösung der Base in Cyanwasserstoffsäure erhalten. Die Auflösung kann abgedampft werden, ohne dass die Säure entweicht, und schiefst in Krystallen an, oder kann selbst eingetrocknet werden, worauf es sich wiederum leicht in Wasser auflöst und Eisensalze mit blauer Farbe fällt.

Strychnin-Rhodanammonium. Wenn ein Strychninsalz in Wasser aufgelöst und mit einer Lösung von Rhodankalium vermischt wird, so trübt sich die Flüssigkeit, und beim gelindesten Umrühren fällt daraus ein in feinen weifsen Sternchen krystallisirtes unlösliches Salz nieder. Erhitzt man die Flüssigkeit bis zu + 70°, so löst sich dieses wieder auf, scheidet sich aber bei + 17°,5 in seideglänzenden Nadeln wieder ab. $^1/_{375}$ Strychnin vom Gewicht der Flüssigkeit wird auf diese Weise entdeckt. Diese Verbindung ist zuerst von Artus beschrieben worden, welcher sie zur Aufsuchung höchst kleiner

Mengen von Strychnin in medicolegalen Fällen für anwendbar hält.

Schwefelsaures Strychninammoniumoxyd: a. *neutrales,* $str\dot{A}m\ddot{S}$, schiefst in kleinen, quadratischen Prismen an, die zuweilen Würfel bilden; an der Luft werden sie unklar, ohne dabei bemerkensweth an Gewicht zu verlieren. Das Salz schmilzt bei einer sehr gelinden Hitze in seinem Krystallwasser und erstarrt wieder, nachdem es ausgetrieben ist. Es enthält, nach Regnault, 7 At. oder 13,94 Proc. Wasser. Es bedarf zur Auflösung 10 Thle. Wassers. b. *Zweifach-schwefelsaures,* $str\dot{A}m\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$, erhält man durch Zusatz eines Ueberschusses von Schwefelsäure. Es schiefst in feinen, zugleich sauer und bitter schmeckenden Nadeln an. Die freie Säure der Mutterlauge lässt sich mit etwas Aether wegnehmen.

Schwefelsaures Kupferoxyd - Strychninammoniumoxyd erhält man, wenn die Auflösung eines Kupferoxydsalzes mit Strychnin gekocht, vom niedergeschlagenen Kupferoxyd abfiltrirt, und die blassgrüne Flüssigkeit zum Anschiefsen abgedampft wird. Das Salz krystallisirt in langen, grünen Nadeln.

Salpetersaures Strychninammoniumoxyd: a. *neutrales,* wird durch Sättigen von verdünnter Salpetersäure mit Strychnin erhalten. Es schiefst nach dem Abdampfen in perlmutterglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln an. In warmem Wasser ist es bedeutend auflöslicher als in kaltem, es löst sich unbedeutend in Alkohol und gar nicht in Aether auf. In trockener Form wird es, etwas über + 100° erhitzt, leicht zerstört, es wird gelb, bläht sich auf, verpufft, aber ohne Feuer, und hinterlässt eine kohlige Masse. b. *Zweifach-salpetersaures* entsteht, wenn zu einer gesättigten lauen Auflösung des neutralen Salzes einige Tropfen Salpetersäure gemischt werden. Beim Erkalten schiefst das saure Salz in äufserst feinen Nadeln an. Beim Trockenen wird es roth, und beim Erhitzen zersetzt es sich mit Verpuffung und mit Entwickelung von Feuer.

Phosphorsaures Strychninammoniumoxyd ist schwer neutral zu bekommen, was sich nur durch doppelte Zersetzung bewirken lässt. Wenn Phosphorsäure bis zur Sättigung Strychnin auflöst, so entsteht nur ein saures Salz, welches beim Abdampfen in vierseitigen Prismen anschiefst. Beim Erkalten einer gesättigten Lösung bilden die Krystalle feine Nadeln.

Sie enthalten nach dem Trockenen in der Luft 7 At. Wasser, wovon nach Anderson's Versuchen 6 At. oder 7,95 Proc. bei + 126° weggehen, mit Zurücklassung von *str* $\dot{A}m\ \dddot{\bar{P}} + \dot{H}$, woraus das letzte Wasseratom nicht eher weggeht als bis das Salz zersetzt wird. Das *neutrale Salz, str* $\dot{A}m^2\ \dddot{\bar{P}} + \dot{H}$, kann jedoch nach Anderson erhalten werden, wenn man eine Lösung der Säure anhaltend mit überschüssigem Strychninpulver digerirt. Man kommt dabei jedoch nicht weiter, als dass die Flüssigkeit neutral für Lackmus wird, und auch dieses nur mit Schwierigkeit. Aus der verdunsteten Lösung schiefst dann zuerst das neutrale Salz in rectangulären Tafeln an, welche viel schwerer löslich sind, als das saure Salz, was dann nach weiterer Verdunstung in Nadeln anschiefst, das neutrale Salz enthält Krystallwasser, welches mehr beträgt als den in der Formel aufgenommenen Atomen entspricht, aber die Quantität ist nicht bestimmt.

Jodsaures Strychninammoniumoxyd schiefst in langen Nadeln an, ähnlich den Krystallen von Quecksilbercyanid.

Kohlensaures Strychninammoniumoxyd erhält man sowohl durch doppelte Zersetzung, als dadurch, dass man Strychnin mit Wasser vermischt und Kohlensäuregas hineinleitet. Das Strychnin wird davon aufgelöst, und an der Luft fällt aus der Auflösung nach und nach das neutrale Salz in kleinen Krystallkörnern heraus. Es ist in Wasser etwas auflöslich.

Krokonsaures Strychninammoniumoxyd bildet gelbe Krystalle.

Oxalsaures Strychninammoniumoxyd ist in Wasser sehr leicht auflöslich; mit Ueberschuss an Säure krystallisirt es.

Tartrylsaures Strychninammoniumoxyd eben so. Aus seiner Lösung wird das Strychnin durch Kali gefällt.

Acetylsaures Strychninammoniumoxyd ist sehr leicht auflöslich und schiefst schwer an, wenn es neutral ist; mit Ueberschuss an Säure aber krystallisirt es leicht.

Gallusgerbsaures Strychninammoniumoxyd ist ein schwer löslicher Niederschlag, der aber in so schwachen Auflösungen, dass sie nur $^1/_{1000}$ Strychnin enthalten, nicht hervorgebracht wird.

Strychninammonium-Sulfhydrat, *str* $\acute{A}m + \acute{H}$, wird nach L. Gmelin erhalten, wenn Schwefelwasserstoffgas durch ein

Gemisch von Wasser und Strychnin geleitet wird. Alkali fällt daraus das Strychnin, und wird die Lösung verdunstet, so krystallisirt es in dem Grade aus, als das Schwefelwasserstoffgas daraus weggeht.

Verwandlungen des Strychnins. 1. Durch *Chlor.* Im Strychnin lassen sich Wasserstoffatome gegen Chlor auswechseln, wodurch die Bildung einer chlorhaltigen Basis veranlasst wird, welche *Chlorstrychnin* genannt werden kann. Leitet man Chlorgas in eine sehr verdünnte Lösung von Strychnin-Chlorammonium in Wasser, so überkleidet sich jede Blase mit einem weifsen Körper, welcher, wenn die Blase an der Oberfläche der Flüssigkeit zerreifst, in dieser aufgeschlämmt wird und darin allmälig zu Boden sinkt in Gestalt eines äufserst feinen Krystallmehls, welches *Chlorstrychnin-Chlorammonium* ist. Sobald das Gas diesen Körper nicht weiter mehr bildet, wird das Einleiten unterbrochen. Das neue Salz ist so unlöslich in Wasser, dass es ohne Verlust mit siedendem Wasser ausgewaschen werden kann. Aber es löst sich in Aether und in siedendem Alkohol auf. Beim freiwilligen Verdunsten des Aethers schiefst es in dünnen Blättern oder Tafeln an. Aus der Lösung in Alkohol schiefst es beim Erkalten in Nadeln an. Es ist etwas löslich in verdünnten Säuren, und wird bei $+ 150^0$ mit Entwickelung von Salzsäure zerstört. Dieses Salz ist von Pelletier entdeckt und analysirt worden. Soviel aus seiner Analyse geschlossen werden kann, besteht es aus Am Ꞓl $+ C^{44} H^{36} Cl^6 O^4$.

Es sind keine Versuche angestellt worden, um das Chlorstrychnin in eine Verbindung mit Sauerstoffsäuren überzuführen.

2. Durch *Säuren.* a) Mit *concentrirter Schwefelsäure* übergossen färbt sich das Strychnin zuerst rothbraun und nachher violett.

b) Mit *Schwefelsäure und Superoxyden.* Wird Strychnin mit braunem Bleisuperoxyd oder mit Braunstein zusammen gerieben und dann concentrirte Schwefelsäure hiuzugefügt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelblau. Diese Reaction wurde von E. Marchand entdeckt, aber was das Blaue ist, hat er nicht untersucht. Nach Mack ist diese Reaction so empfindlich, dass, wenn man feines Pulver von Nux vomica, worin sehr wenig Strychnin enthalten ist, mit Braunstein vermischt, dann mit ein wenig Salpetersäure durchrührt und nun einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzusetzt, das Gemisch

eine dunkelblaue Farbe annimmt, welche bald nachher durch Violett und Rosenroth in Gelb übergeht. Dies findet mit keinem anderen Pflanzenalkali, nicht einmal mit Brucin statt.

Kocht man eine Lösung von schwefelsaurem Strychninammoniumoxyd mit braunem Bleisuperoxyd, während eine etwas verdünnte Schwefelsäure in kleinen Portionen nach einander hinzugesetzt wird, bis das Strychnin in dem Salze zerstört worden ist, und die Lösung nicht mehr durch Alkali gefällt wird, so verwandelt sich das Strychnin in einen unlöslichen Körper, welcher sich mit dem gebildeten schwefelsauren Bleioxyd gemengt absetzt, und welcher daraus mit Aether ausgezogen wird, nach dessen Verdunstung er in Gestalt eines braungelben Pulvers von bitterem Geschmack zurückbleibt. Er ist wenig löslich in siedendem Wasser, schwerlöslich in Alkohol, aber leicht löslich in verdünnter Schwefelsäure. Er besitzt, nach E. Marchand, Eigenschaften einer Säure, vereinigt sich mit Alkali zu einem völlig neutralen Salze, und wird daraus durch Säuren in gelblichen Flocken gefällt. Die Auflösung des Kalisalzes fällt nicht die Salze von Kupferoxyd oder Eisenoxyd, aber wohl die Salze von Bleioxyd und Silberoxyd.

c) Mit *verdünnter Schwefelsäure* und *chlorsaurem Kali*. Durch dieses Gemisch wird aus dem Strychnin, nach Versuchen von Rousseau, ein noch elektronegativerer Körper hervorgebracht. Er vermischte 3 Thle. Strychnin mit 1 Thl. fein geriebenem chlorsauren Kali und wenig Wasser, so dass ein Teig daraus gebildet wurde, und tropfte darauf einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure, erhitzte, und als sich die Reaction lebhaft zeigte, wurde die roth gewordene Masse mit 8 bis 10 Thle. Wasser verdünnt und einige Minuten lang gekocht. Beim Erkalten setzte sich, wenn die Reaction nicht hinreichend stattgefunden hatte, entweder Strychnin oder das schwefelsaure Salz desselben ab. Die Flüssigkeit wurde dann filtrirt und bis zur Salzhaut verdunstet, worauf dann beim Erkalten die aus dem Strychnin gebildete Säure auskrystallisirte, welche er *Strychninsäure* nennt, gefärbt durch einen fremden Körper. Die Krystalle wurden mit Alkohol gewaschen, wobei sie wasserfrei zurückblieben.

Die Säure bildet feine, farblose Krystallnadeln, welche aber nicht bitter schmecken. Sie ist leichtlöslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol, nicht flüchtig, und lässt beim Er-

hitzen Kohle zurück. Sie giebt mit mehreren Basen leicht krystallisirende Salze.

Das *Kalisalz* schlägt sich aus dem Alkohol nieder, womit man die Säure gewaschen hat und welcher ein wenig davon auflöst, wenn man die Säure darin mit Kali sättigt. Nach dem Auflösen in Wasser schiefst es in 4seitigen Prismen an. Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt in grünen, rhombischen Prismen, und das Eisenoxydsalz blidet eine rothe, zerfliefsliche Masse.

d) Mit *Salpetersäure*. Wird Strychnin mit überchüssiger Salpetersäure vermischt und 24 Stunden lang damit stehen gelassen, so färbt es sich pistaziengrün. Aus der Flüssigkeit scheidet Wasser ein schwefelgelbes Pulver ab, welches die Bestandtheile der Salpetersäure enthält. Es ist etwas löslich in Wasser, und färbt dieses gelb. Beim Erhitzen wird es auf einmal, aber ohne Feuerphänomen zersetzt. Löst man Strychnin in der Wärme in überschüssiger Salpetersäure auf, so färbt sich die Lösung gelb und sie wird dann nicht mehr durch Alkali gefällt. Durch fortgesetzte Einwirkung wird Oxalsäure gebildet.

3. Durch *Kalihydrat*. Das Strychnin wird nach Gerhardt beim gelinden Erhitzen mit Kalihydrat roth. Wird die rothe Masse in siedendem Wasser aufgelöst und die Lösung von unverändertem Strychnin abfiltrirt, so schlagen Säuren daraus rothgelbe Flocken von einem elektronegativen Körper nieder, welcher in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unauflöslich ist. Von siedendem Alkohol wird er aufgelöst, aber er scheidet sich daraus beim Erkalten in Flocken wieder ab. Durch Einwirkung der Luft wird diese Lösung roth, so wie auch die Flocken, welche sich beim Erkalten daraus absetzen.

Wird das Strychnin mit dem Kalihydrat stärker erhitzt, als zur Bildung des rothen Körpers erforderlich ist, so verkohlt sich das Strychnin, während eine flüchtige, ölähnliche Basis, das Leukolin, welches ich weiter unten beschreiben werde, davon abdestillirt.

Das Strychnin und seine Salze gehören zu den heftigsten und gefährlichsten Giften, welche wir kennen, und die Salze sind im Allgemeinen wegen ihrer Auflöslichkeit weit giftiger, als die Base selbst. Sie sind gleich tödtlich, sie mögen verschluckt oder in Wunden gebracht werden. Der Tod erfolgt gewöhnlich sehr schnell, oft innerhalb weniger Minuten.

Die Wirkungen äufseren sich durch krampfhafte Zusammenziehungen der Rückenmuskeln, wodurch der ganze Körper nach hinten gezogen wird (Tetanus, Starrkrampf), und das Leben verlöscht. Man kommt selten früh genug dazu, etwas dagegen versuchen zu können. Als wirksamstes Gegenmittel hat man die Galläpfelinfusion und nächst dieser den Thee empfohlen, weil die hierin enthaltene Gerbsäure mit dem Strychnin eine unlösliche Verbindung bildet. Man hat das Strychnin nicht ohne Erfolg als inneres Heilmittel gegen Lähmungen aller Art und gegen örtliche Atrophien, aber in sehr kleinen Dosen, wie $\frac{1}{12}$ Gran, angewendet.

Brucin.

Dieses Pflanzenalkali ist von Pelletier und Caventou in der sogenannten falschen Angustura entdeckt worden, welche die Rinde von *Strychnos Nux vomica* ist, und nicht von *Brucea antidysenterica*, wie man anfänglich glaubte, und woher das Alkali seinen Namen erhalten hat. Es ist in der Rinde mit Gallussäure, und in den verschiedenen Strychnos-Früchten mit Milchsäure (der sogenannten Igasursäure) verbunden enthalten.

Nach Pelletier und Caventou kommt seine Darstellungsweise aus der Strychnos-Rinde ganz mit der Ausziehung des Strychnins aus der Ignatiusbohne überein. Aber das erhaltene Brucin muss zur Reinigung von färbenden Stoffen mit Oxalsäure gesättigt, zur Trockene abgedampft und kalt, d. h. nahe am Gefrierpunkt, mit wasserfreiem Alkohol macerirt werden, welcher die Farbstoffe, mit Hinterlassung des oxalsauren Salzes, auflöst. Dieses wird dann in Wasser aufgelöst, durch Magnesia zersetzt, und der Niederschlag mit Alkohol von 0,88 spec. Gew. behandelt.

Magendie schreibt vor, den Niederschlag durch Magnesia mit ganz wenig Wasser zu waschen, weil das Brucin in Wasser nicht unauflöslich ist, und den Alkohol mit Aether zu vermischen, um die Auflösung des oxalsauren Salzes in ersterem zu verhindern.

Thénard schreibt vor, die Rinde mit Wasser auszuziehen, die Auflösung mit etwas Oxalsäure zu vermischen, zur Extractdicke abzudampfen, und dieses bei 0° Temperatur mit wasserfreiem Alkohol zu behandeln, welcher alles andere, nicht aber

das oxalsaure Brucin auflöst. Nach dem Kochen dieses Salzes mit Wasser und Magnesia wird das gefällte Brucin mit kochendem Alkohol ausgezogen, woraus es nachher beim Erkalten krystallisirt. Das aus der Rinde erhaltene Brucin ist frei von Strychnin.

Von der Gewinnung des Brucins aus den Krähenaugen habe ich schon beim Strychnin gesprochen. Man erhält es dabei aus allen Alkohol-Auflösungen des Strychnins, nachdem letzteres herauskrystallisirt ist. Ich werde nachher anführen, wie man sie als salpetersaure Salze von einander trennt.

Das Brucin schiefst aus einer mit etwas Wasser versetzten Alkohol-Auflösung, wenn man sie freiwillig abdampfen lässt, in farblosen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Prismen an. Bei einer schnelleren Abdampfung bildet es entweder perlmutterglänzende Blättchen oder eine blumenkohlähnliche Auswachsung. Diese Krystalle sind das Hydrat vom Brucin. Sie haben einen starken und lange anhaltenden bitteren Geschmack. Wird das Hydrat etwas über + 100° erhitzt, so schmilzt es und giebt sehr viel Wasser. Die geschmolzene Masse erstarrt zu einer nicht krystallinischen, wachsähnlichen Substanz. Gepulvert und mit Wasser übergossen, nimmt es nach einigen Tagen sein Hydratwasser wieder auf. Die klebrige, zähe Masse, welche von kaustischem Alkali aus der Auflösung des Extracts der Krähenaugen gefällt wird, ist ebenfalls wasserfreies Brucin, welches aufschwillt und in reinem Wasser zerfällt, wobei sich das Wasser auf der einen Seite mit der Salzbase vereinigt, und auf der anderen färbende Pflanzenstoffe auszieht, welche in chemischer Verbindung damit niedergefallen waren. Es braucht 850 Thle. kalten und 500 Thle. kochenden Wassers zur Auflösung. Das unreine, extractivstoffhaltige, ist noch auflöslicher. In Alkohol, und selbst in Weingeist von 0,88 löst es sich sehr leicht auf. Von Aether und von fetten Oelen wird es nicht aufgelöst, aber in geringer Menge von flüchtigen Oelen. Zu den ausgezeichneten Characteren des Brucins gehören vorzüglich, dass, nachdem es bei der Behandlung mit Salpetersäure eine rothe oder gelbe Farbe angenommen hat und man Zinnchlorür zumischt, das Gemische eine schön violette Farbe annimmt, und sich ein ähnlich gefärbter Niederschlag absetzt. Auf diese Weise unterscheidet man Brucin und Morphin. Es dient auch zur Unterscheidung

vom Strychnin, wiewohl nicht immer recht sicher, weil bisweilen das Strychnin brucinhaltig ist, was man aber auf diese Weise am besten entdeckt. Eine andere Art, das Brucin vom Morphin zu unterscheiden, besteht, nach Pelletier und Couërbe, darin, dass es bei der Zersetzung mittelst einer kräftigen, z. B. 80paarigen, elektrischen Säule am positiven Poldrahte dieselbe braune Färbung annimmt, wie von der Salpetersäure, was dagegen nicht mit Morphin geschieht.

Die Zusammensetzung des Brucins ist von Pelletier und Dumas, Liebig, Regnault und zuletzt von Varrentrapp und Will untersucht worden. Aus diesen Analysen kann jedoch noch kein völlig zuverlässiges Resultat über die Zusammensetzung desselben entnommen werden. Liebig fand in dem Platindoppelsalze 16,08 und 16,27 Proc. Platin. Aber Varrentrapp und Will bekamen 16,46 und 16,59 Proc., entsprechend einem Atomgewicht von 4864,72 bis 4923,08, und berechnen danach die Analysen von Liebig und Regnault zu

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	44	70,816
Wasserstoff . .	50	6,685
Stickstoff . . .	4	7,501
Sauerstoff . . .	7	14,998

Atomgewicht = 4667,70. Aber dieses Atomgewicht ist zu niedrig, verglichen mit dem, welches die Analyse des Platindoppelsalzes andeutet. Berechnet man die Analysen nach dem berichtigten Atomgewicht des Kohlenstoffs, so haben sie nicht mehr als höchstens 70 Proc. Kohlenstoff gegeben. Varrentrapp und Will fanden bei ihren Versuchen zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Brucin: 6,60; 6,69 und 7,24 Proc. Stickstoff, also im Maximum $^1/_4$ Proc. zu wenig, um der aufgestellten Formel zu entsprechen.

Regnault berechnete seine Analyse ohne alle Rücksicht auf eine Atombestimmung nach dem Platinsalze, welche damals noch nicht gemacht worden war, zu

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	46	70,090
Wasserstoff . .	52	6,582
Stickstoff . . .	4	7,102
Sauerstoff . . .	8	16,226

Atomgewicht = 4930,12. Dies stimmt eben sowohl mit den analytischen Resultaten, als auch mit der Mittelzahl für das Atomgewicht aus Varrentrapp's und Will's Analysen des Platindoppelsalzes überein. Aber Liebig, welcher bei der Analyse dieses Doppelsalzes weniger Platin gefunden hat, entsprechend einem Atomgewicht von 5010 bis 5100, berechnete Regnault's Analyse zu $C^{47}H^{54}N^{4}O^{8}$, mit einem Atomgewichte von 5017,72. Es ist also klar, dass über das Brucin neue analytische Untersuchungen angestellt werden müssen, ehe wir sagen können, dass die Zusammensetzung desselben sicher bekannt sei. Inzwischen können wir das Atom mit dem Symbol *bru* Ak ausdrücken.

Das krystallisirte Brucin ist das Hydrat von Brucinammoniumoxyd, und es enthält mehrere Atome Krystallwasser. Nach der angeführten Formel von Regnault ist es *bru* $\dot{A}m\,\dot{H} + 6\dot{H}$, und verliert bei + 130° nach seinen Versuchen 8 At. oder 15,435 Proc. Wasser. Varrentrapp und Will berechnen nach ihren Versuchen und nach dem von ihnen angenommenen Atomgewicht das krystallisirte Brucin = *bru* $\dot{A}m + 5\dot{H}$, mit einem Wasserverlust bei + 130° von 14,434 Proc. Liebig giebt jedoch an, dass bei seinen Versuchen der Wasserverlust auf 15,55 Proc. gestiegen sei.

Die *Brucinsalze* haben einen sehr bitteren Geschmack, die meisten derselben krystallisiren; sie werden, aufser von Alkalien und alkalischen Erden, auch von Morphin und Strychnin zersetzt, welche das Brucin niederschlagen. Am besten werden sie an ihrem eigenthümlichen Verhalten gegen Salpetersäure erkannt, wie bei den Verwandlungen des Brucins näher angeführt werden soll.

Brucin-Chlorammonium (salzsaures Brucin), *bru* Am Cl, krystallisirt leicht in vierseitigen, schief abgestumpften Prismen, welche oft haarfein sind. Das Salz verändert sich nicht in der Luft.

Brucinammonium-Platinchlorid, *bru* Am Cl + Pt Cl^2, schlägt sich mit gelber Farbe nieder, wenn man beide Salze vermischt.

Brucin-Jodammonium wird durch Sättigen von Jodwasserstoffsäure mit Brucin in der Wärme erhalten. Es schiefst beim Erkalten in durchsichtigen, rechtwinkligen Tafeln oder in sehr kurzen, rechtwinkligen Prismen an; schwer löslich in kaltem, aber löslicher in warmem Wasser und noch löslicher in Alkohol.

Brucinammonium-Sesquijodür, *bru* Am I + *bru* Am I^2, wird

erhalten, wenn man Jod und Brucin im Ueberschuss mit wenig Wasser zusammenreibt, oder wenn man eine Lösung von Jod in Alkohol kalt mit einer Lösung von Brucin in Alkohol vermischt, wobei es sich in Gestalt eines sehr leichten braunen Pulvers niederschlägt. Es ist wenig in Wasser auflöslich, aber es löst sich in siedendem 90procentigen Alkohol, woraus es beim Erkalten theils niederfällt und theils sich nachher beim Verdunsten absetzt. Es ist in der Wärme weich und backt zusammen, wird aber beim Erkalten wieder hart. Bei beiden Bereitungsmethoden bildet sich zugleich auch Brucin-Jodammonium, welches aus dem Alkohol krystallisirt erhalten wird, nachdem sich das Sesquijodür daraus abgesetzt hat.

Wird eine Lösung von Brucin-Jodammonium mit einer Lösung von Jodsäure vermischt, so entsteht ein Niederschlag, welcher dem vorhergehenden ganz ähnlich, aber nach Regnault *Brucinammonium-Trijodür* ist = $bru\,Am\,I^3$. Pelletier gab an, dass er durch Zusammenreiben von Brucin mit einem doppelten Atomgewicht Jod ein Bijodür erhalten habe.

Brucin-Rhodanammonium wird erhalten, wenn man eine Lösung von einem Brucinsalz mit einer Lösung von Rhodankalium vermischt und das Gemische ruhig stehen lässt. Erst nach 24 Stunden hat sich das Salz dann abgesetzt in Gestalt eines Netzwerks von feinen Krystallen, wodurch sich das Brucin von dem Strychnin unterscheidet, welches schon nach einigen Minuten auskrystallisirt. Lässt man das Gemisch nicht ruhig stehen, sondern schüttelt man es stark, so hat sich das Brucin schon nach 10 Minuten abgeschieden, aber amorph und pulverförmig.

Schwefelsaures Brucinammoniumoxyd (schwefels. Brucin), a) *neutrales*, $bru\,\dot{A}m\,\dddot{S}$, ist in Wasser sehr leicht auflöslich und schiefst in langen, vierseitigen Nadeln an. Es wird auch etwas von Alkohol aufgelöst. Es enthält nach Regnault, 4 At. oder 7 Proc. Wasser. b) *Saures*, $bru\,\dot{A}m\,\dddot{S} + \dot{H}\,\dddot{S}$, schiefst leicht an, wenn man einer Auflösung des neutralen Salzes etwas Säure im Ueberschuss zusetzt. Aether zieht aus dem Salze den Theil Säure, welcher es zum sauren macht, nicht aus, wäscht aber den überflüssig zugesetzten, nicht gebundenen Theil der Säure ab. Sowohl *Eisen-* als *Kupfer-Vitriol* werden partiell vom Brucin zersetzt, wodurch Doppelsalze mit diesen unorganischen Basen entstehen.

Salpetersaures Brucinammoniumoxyd, a) *neutrales*, erhält man nicht angeschossen, sondern giebt nach dem Eintrockenen eine gummiähnliche Masse. b) *Saures* bildet sich durch Zusatz von etwas freier Säure zur Auflösung des neutralen Salzes. Es schiefst in vierseitigen, mit 2 Flächen zugeschärften Prismen an. Beim Erhitzen wird es roth, nachher schwarz und verpufft mit Feuer. Zur Scheidung des Brucins vom Strychnin benutzt man mit Vortheil ihre sauren salpetersauren Salze. Das Brucinsalz schiefst zuerst an, es ist schwer auflöslich, und seine Krystalle sind hart, während dagegen das nadelförmige Strychninsalz weich und biegsam ist.

Phosphorsaures Brucinammoniumoxyd. a) *Neutrales* wird, nach Anderson, leicht erhalten, wenn man eine Lösung von ^{c}Phosphorsäure mit Brucinpulver im Ueberschuss digerirt. Es schiefst dann in kurzen Prismen an.

Mit *phosphorsaurem Natron* giebt es ein *Doppelsalz*, welches *bru* $\dot{A}m^2\,\ddot{\overline{P}} + \dot{N}a^2\,\ddot{\overline{P}} + 2\,\dot{\overline{H}}$ ist. Man erhält es nicht durch Auflösen des Brucinsalzes in einer Lösung von neutralem phosphorsauren Natron in Wasser, sondern durch Auflösen in einer Lösung von saurem phosphorsauren Natron, woraus es dann nach dem Verdunsten in sehr grofsen Krystallen anschiefst, welche einem Prisma mit quadratischer Basis anzugehören scheinen. Es enthält seine mehrfache Gewichtsmenge Krystallwassers.

b) *Zweifach* wird mit grofser Leichtigkeit gebildet, wenn das Brucin nicht im Ueberschuss angewandt wird. Es krystallisirt in grofsen, rechtwinkligen, vierseitigen Tafeln, welche an der Luft verwittern und leicht auflöslich sind.

Jodsaures Brucinammoniumoxyd wird erhalten, wenn man eine Lösung der Säure mit Brucin sättigt. Nach Pelletier theilt sich die Lösung beim Verdunsten und setzt zuerst ein undurchsichtiges und seideglänzendes Salz ab, welches er als ein basisches betrachtet, und darauf ein saures, welches durchsichtige, vierseitige Prismen bildet.

Oxalsaures Brucinammoniumoxyd krystallisirt in langen Nadeln, zumal mit Ueberschuss an Säure.

Acetylsaures Brucinammoniumoxyd ist leicht auflöslich, krystallisirt aber nicht.

Tartrylsaures Brucinammoniumoxyd ist ein in Wasser

lösliches Salz, woraus das Brucin nicht durch Kali niedergeschlagen wird, wodurch es von Strychnin getrennt werden kann, welches ausgefällt wird.

Pikrotoxinsaures Brucinammoniumoxyd wird erhalten, wenn man die Säure und Brucin zusammen mit Wasser kocht, wobei sie sich zu einem in siedendem Wasser löslichen Salz vereinigen, welches beim Erkalten in seideartigen, biegsamen, weifsen Nadeln anschiefst.

Verwandlungen des Brucins. 1. Durch *Sauerstoff.* Wiewohl Brucin und die Salze desselben aus der Luft keinen Sauerstoff absorbiren, lässt es sich doch oxydiren, wenn man durch eine Lösung von einem Brucinsalz einen elektrischen Strom leitet. Ein Theil des Brucins scheidet sich auf der negativen Seite unverändert und frei ab, aber ein anderer Theil vereinigt sich mit dem Sauerstoff, welcher auf der positiven entwickelt werden sollte, und bildet einen in der Flüssigkeit um den positiven Leiter herum aufgelösten blutrothen Körper.

2. Durch *Chlor.* Die Lösung von einem Brucinsalz trübt sich nicht, wenn man Chlorgas hineinleitet, was, wie wir gesehen haben, mit dem Strychnin der Fall ist. Die Flüssigkeit färbt sich allmälig gelb, brandgelb, hochroth, zuletzt blutroth, und wird das Einleiten des Chlors noch weiter fortgesetzt, so verschwinden diese Farben in umgekehrter Ordnung wieder bis zu Gelb, und dann setzen sich einige gelbe amorphe Flocken daraus ab, von denen noch mehr niedergeschlagen wird, wenn man die freie Säure mit Ammoniak sättigt. Ob diese basische Eigenschaften besitzen, ist nicht untersucht worden. Es wäre möglich, dass sowohl der blutrothe, als auch der gelbe Körper durch Verwandlung entstandene Basen sind, welche in Verbindung mit der Säure aufgelöst bleiben.

3, Durch *Säuren.* a) Mit *concentrirter Schwefelsäure.* Das Brucin färbt sich durch concentrirte Schwefelsäure zuerst rosenroth, darauf grün oder grüngelb. Die Beschaffenheit der Verwandlung ist nicht untersucht worden.

b) Mit *Schwefelsäure* und *braunem Bleisuperoxyd.* Kocht man eine Lösung von schwefelsaurem Brucinammoniumoxyd mit fein geriebenem Bleisuperoxyd, während verdünnte Schwefelsäure tropfenweise hinzugesetzt wird, bis eine Probe von der Lösung nicht mehr durch Ammoniak gefällt wird, so lässt die abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdunsten im Wasserbade, nach

E. Marchand, ein Gemenge von zwei Körpern zurück, von denen der eine in siedendem Alkohol von 90 Proc. löslich ist, der andere aber erst in siedendem Alkohol, nachdem die Hälfte Wasser zugesetzt worden ist.

Der in *starkem siedendem Alkohol lösliche Körper* bleibt beim Verdunsten des Alkohols amorph und braun gefärbt zurück. Er schmeckt sehr bitter, löst sich in Wasser mit braungelber Farbe auf und ist wenig löslich in Aether. Er löst sich schwierig in Schwefelsäure mit rother Farbe und leicht in Salpetersäure zu einer schön rothen Flüssigkeit auf. Von Salzsäure und von Kalihydrat wird er mit gelber Farbe aufgelöst.

Der in *starkem siedendem Alkohol unlösliche Körper* ist amorph, in Masse schwarz, in dünnen Schichten tief roth. Er löst sich in Wasser mit weinrother Farbe auf, die durch Säuren höher wird, welche aber durch Alkalien einen Stich ins Braune bekommt und durch Bleiessig gelb wird. Er ist unlöslich in Alkohol und Aether. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Kalilauge wird er mit rothgelber Farbe aufgelöst.

c) Mit *Salpetersäure.* Das Brucin färbt sich durch überschüssige Salpetersäure scharlachroth bis tief blutroth, und diese Farbe geht allmälig durch Gelb in Grüngelb über. Ammoniak fällt dann aus der Flüssigkeit ein rothgelbes oder braunrothes Pulver, welches die Bestandtheile von der Salpetersäure enthält. Vermischt man die blutroth gewordene Flüssigkeit mit Zinnchlorür, so färbt sie sich violett und es entsteht ein eben so gefärbter Niederschlag. Wird dann schweflige Säure hineingeleitet, so reducirt sich die Farbe zu Gelb, und die rothe oder violette Farbe kann dann nicht wieder durch Salpetersäure hergestellt werden. Gegenwart von vielem Strychnin verhindert diese Reaction nicht. So lange wie das Strychnin noch nicht brucinfrei bekannt war, gab man daher an, dass diese Reaction dem Strychnin angehöre, was aber, wie wir beim Strychnin gesehen haben, nicht der Fall ist.

Gerhardt hat angegeben, dass, wenn man Brucin mit Salpetersäure von 1,40 specif. Gewicht übergiefst, ohne dass man äufsere Wärme anwendet, sich das Gemisch auf + 40° bis 50° erwärmt, dass sich ein Gas entwickelt, und dass aus diesem eine flüchtige Flüssigkeit condensirt werden kann, welche er als salpetrigsaures Aethyloxyd erkannte. Liebig, welcher diesen Versuch wiederholte, bekam ebenfalls aus dem

Gase eine flüchtige Flüssigkeit, die aber nicht die Eigenschaften des salpetrigsauren Aethyloxyds hatte, namentlich bei Weitem nicht die Flüchtigkeit desselben.

Laurent giebt dagegen an, dass er Gerhardt's Angabe richtig befunden habe. Er hat die auf diese Weise hervorgebrachte Flüssigkeit analysirt und die Zusammensetzung derselben mit der des salpetrigsauren Aethyloxyds völlig übereinstimmend gefunden. Der nach der Einwirkung der Salpetersäure zurückbleibende rothbraune Körper, welchen Laurent *Kakothelin* nennt, ist bis jetzt nur unvollständig beschrieben worden. Er soll krystallisirt erhalten werden können, und besteht nach Laurent's Analyse aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	21	51,470
Wasserstoff . .	22	4,479
Stickstoff . . .	4	11,424
Sauerstoff . . .	10	32,627

Atomgewicht = 3064,92. Er kann betrachtet werden entweder als $C^{21} H^{22} O^4 \ddot{\ddot{N}}^2$ oder als $C^{21} H^{22} N^2 O^5 \ddot{\ddot{N}}$. Laurent berechnet die Zersetzung des Brucins auf folgende Weise:

1 At. Brucin . .	=	46C + 52H + 4N + 8O
3 At. Salpetersäure		6N + 15O
1 At. Wasser . .		2H 1O
Zusammen	=	46C + 54H + 10N + 24O

2 At. Kakothelin	=	42C + 44H + 8N + 20O
1 At. salpetrigsaures Aethyloxyd		4C + 10H + 2N + 4O
Zusammen	=	46C + 54H + 10N + 24O

Wäre dieses richtig, so würde das Brucin ohne alle Gasentwickelung und ohne alle Nebenproducte durch Salpetersäure in diese beiden Körper verwandelt werden können.

Laurent giebt über sein Kakothelin an, dass es sich direct mit Ammoniak zu einem Pflanzenalkali vereinige, worin gleichzeitig auch die Bestandtheile der Salpetersäure eintreten. Das schwefelsaure Salz ist in Auflösung prächtig rosenroth, aber es bekommt beim Erhitzen eine bläuliche Lila-Farbe. Platinchlorid scheidet daraus ein orangerothes Platindoppelsalz ab.

Auf den lebenden Körper äufsert das Brucin giftige Wirkungen ganz gleich denen, welche durch Strychnin hervorgebracht

werden, aber um sie in demselben Grade zu bewirken, wird eine bedeutend gröfsere Dosis von Brucin, als von Strychnin erfordert.

Chinin und Cinchonin.

Von diesen beiden Salzbasen wurde das Cinchonin, wegen seiner Eigenschaft, leicht zu krystallisiren, von Duncan, Gomés, Laubert und Pfaff zuerst bemerkt und für den hauptsächlich wirksamen Bestandtheil der Chinarinde angesehen; aber die alkalischen Eigenschaften des Cinchonins wurden zuerst von Pelletier und Caventou 1820 dargethan, welche zugleich das Chinin entdeckten. Sie nannten es *Quinine*, welcher Name von deutschen Chemikern, meiner Ansicht nach ohne einen gültigen Grund, in Chinin verändert wurde, da China und Chinarinde Verdrehungen des Grundnamens Quina sind. Diese beiden Salzbasen kommen in den meisten Arten von Chinarinde vor, in denen sie sich mit Chinasäure zu Salzen vereinigt finden. Die graue Chinarinde enthält das meiste Cinchonin, und die gelbe das meiste Chinin.

Die Methoden, nach welchen man diese Salzbasen aus der Chinarinde auszieht, sind sehr verschieden. Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass Wasser allein dieselben nicht vollständig auszuziehen vermag, weil sich die neutralen Salze in der Rinde durch die Einwirkung des Wassers in unauflöslichere saure Salze und schwerlösliche basische, so wie in chinagerbsaure Salze verwandeln. Deswegen enthält solche Chinarinde, welche in den Apotheken zu Infusionen oder Decocten gebraucht worden ist, noch den gröfsten Theil dieser Salzbasen. Zur Ausziehung wendet man eines der folgenden Auflösungsmittel an:

1. *Alkohol.* Pelletier und Caventou schreiben vor, mit Alkohol ein Extract von der Rinde zu bereiten, aus diesem mit warmer und sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure Alles auszuziehen, was sie aufzulösen vermag, die saure Flüssigkeit mit Magnesia zu sättigen, und sie dann mit einem Ueberschuss davon zu kochen, abzuseihen, den Niederschlag zu trocknen und ihn mit kochendem Alkohol auszuziehen.

2. *Verdünnte Säuren.* Henry's Methode verdient hierbei den Vorzug. Er kocht gröblich gepulverte Chinarinde mit dem 8fachen Gewichte Wassers, das mit 5 Proc. Schwefelsäure ver-

setzt ist, und wiederholt dies noch ein Mal mit einer neuen Portion saurem Wasser, filtrirt und presst das Unaufgelöste aus, vermischt die Auflösung mit $^1/_4$ vom Gewichte der Chinarinde ungelöschtem Kalk, rührt wohl um und seiht die Flüssigkeit, sobald sie alkalisch reagirt, ab, wäscht die Kalkmasse mit ein wenig Wasser aus, presst sie aus und trocknet sie, worauf er sie 3 Mal mit Alkohol von 0,836 kocht; der Alkohol wird abfiltrirt, mit ein wenig Wasser vermischt und abdestillirt, worauf die Basen in Gestalt einer bräunlichen zähen Masse zurückbleiben, und also noch nicht völlig rein sind. Calvert hat jedoch gezeigt, dass Kalkhydrat eine gewisse Portion Chinin auflöst, welches, wenn man es nicht besonders aufsucht, verloren geht, und dass die Anwendung von kohlensaurem Natron als Fällungsmittel weit vortheilhafter ist. Was das Kalkwasser von den Chinabasen auflöst, übersteigt im Werthe den Unterschied im Preise zwischen Kalkhydrat und kohlensaurem Natron.

3. *Zuerst Alkali und dann Säure.* Dieses Verfahren hat zum Endzweck, in der Rinde die Salzbasen zurückzubehalten, indem man mit alkalischem Wasser Säuren, Farbstoffe, Extract, Gummi u. a. auszieht. Badollier kocht 1 Pfd. Chinarinde eine Stunde lang mit 4 Pfd. Wasser, wozu er nach und nach so viel Kalihydrat setzt, dass die Flüssigkeit nach beendigtem Kochen alkalisch schmeckt. Er lässt sie erkalten, filtrirt, wäscht den Rückstand mit wenig Wasser und presst ihn aus. Darauf wird er mit lauem Wasser angerührt, welches man nach und nach in kleinen Antheilen mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, bis das Gemische, nach fortgesetzter Maceration, deutlich das Lackmuspapier röthet. Es wird hierauf abgeseiht, und, zur Ersparung der Magnesia, mit schwefelsaurer Talkerde versetzt, und dann mit im Ueberschuss zugesetztem Kali gefällt. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und mit Alkokol behandelt. Der Zusatz des Talkerdesalzes, welcher zur Fällung der Base nicht nöthig wäre, geschieht darum, weil man bei der zuerst erwähnten Bereitungsmethode zu bemerken glaubte, dass die Talkerde eine Portion Farbstoff zurückhalte, welcher dann nicht vom Alkohol mit den Basen aufgenommen wird.

Stoltze schreibt folgende Bereitungs-Methode vor: 1 Th. grob gestofsener Chinarinde wird mit dem 6fachen Gewichte

gutem Kalkwasser eingekocht, bis Alles einen Brei bildet, worauf man erkalten lässt und das Flüssige auspresst. Dies wird noch zwei Mal mit der ausgepressten Masse wiederholt. Die so ausgekochte Chinarinde wird mit Wasser angerührt, zu welchem man $^1/_{16}$ vom Gewicht der Rinde Chlorwasserstoffsäure von 1,175 setzt, so dass das Gemische einen Brei bildet, welchen man 24 Stunden lang bei einer, + 50^0 nicht übersteigenden Temperatur digeriren lässt; denn bei einem höheren Wärmegrad färbt sich die Flüssigkeit. Die Auflösung wird abgeseiht und der Rückstand noch einmal mit saurem Wasser behandelt, worauf die klare Flüssigkeit bei gelinder Wärme durch Abdampfen concentrirt und hierauf mit kaustischem Kali gefällt wird; der Niederschlag ist das Gemenge von beiden Basen.

Der färbende Körper aus der Chinarinde hängt diesen Basen mit grofser Hartnäckigkeit an. Man hat daher vorgeschrieben, sie in einer Säure aufzulösen und durch Kochen der Lösung mit Thierkohle den Farbstoff zu entfernen. Spätere Versuche haben jedoch gelehrt, dass die Kohle nicht blofs den Farbstoff, sondern auch einen Theil des aufgelösten Salzes ausfällt, so dass dieses durch eine hinreichende Quantität Kohle fast ganz aus der Lösung ausgefällt werden kann und die Flüssigkeit geschmacklos wird. Man glaubt gefunden zu haben, dass die Kohle ungefähr $^1/_{10}$ ihres Gewichts von einem solchen Salze aufnimmt. Allerdings widersetzt sich ein Ueberschuss an Säure der Ausfällung des Salzes, aber sie vermag diese nicht ganz zu verhindern. Wahrscheinlich sind in den Fabriken, worin diese Basen im Grofsen bereitet werden, jährlich grofse Quantitäten von diesen Basen mit der Kohle weggeworfen worden.

Ich habe mit Vortheil die Auflösung der Basen in Acetylsäure und Fällen der Lösung mit acetylsaurem Bleioxyd, welches basisch sein kann, angewandt. Dadurch werden Gerbsäure und der Farbstoff mit Bleioxyd verbunden niedergeschlagen. Man setzt das Bleisalz im geringen Ueberschuss hinzu, fällt die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, wobei sich das Schwefelblei mit einem vielleicht noch vorhandenen Rest von Farbstoff vereinigt. Die filtrirte farblose Lösung wird mit Natron gefällt, die Basen abfiltrirt und aus der filtrirten Flüssigkeit das acetylsaure Natron wieder gewonnen,

um daraus die Säure zu einer neuen Anwendung wieder zu bekommen.

Um alle diese färbenden Stoffe völlig zu entfernen, hat man sich auch mit Vortheil folgender Methode von Geiger bedient: Die Chinarinde wird durch Digestion mit Wasser, welches 1 Proc. Chlorwasserstoffsäure enthält, ausgezogen. Die saure Flüssigkeit wird bis zu 1,109 spec. Gew. abgedampft, und dann mit Zinnchlorür (salzsaurem Zinnoxydul) gefällt, worauf die Flüssigkeit nur gelb erscheint. Das Zinn wird aus der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt, dessen Ueberschuss man abdunsten lässt, und hierauf die Basen durch kaustisches Alkali gefällt.

Von Cassola ist eine Bereitungsmethode angegeben worden, die sich dadurch von den übrigen unterscheidet, dass man gar keinen Alkohol anzuwenden braucht. Man lässt 2 Pfd. Chinarinde mit 12 Pfd. Wasser kochen, worin man 6 Drachm. kaustisches Kali aufgelöst hat; dieses löst alle Säuren, den Extractivstoff und das Harz auf. Man giefst die Flüssigkeit ab, presst den Rückstand aus, und wäscht ihn so lange aus, bis das ablaufende Wasser farblos ist. Hierauf lässt man ihn einige Zeit lang mit 15 Pfd. Wasser und ½ Unze Schwefelsäure kochen, und wiederholt dies mehrere Male, indem man bei jeder neuen Auskochung nur 1 Drachme Schwefelsäure anwendet. Die sauren Flüssigkeiten werden zusammengemischt, mit fein gepulvertem Marmor (oder besser mit kohlensaurem Baryt) gesättigt, filtrirt, abgedampft, von dem sich absetzenden Gyps abgegossen, und die Basen alsdann durch kohlensaures Kali gefällt.

Aus einem Pfund bürgerlichen Gewicht Chinarinde erhält man selten mehr als 1½, höchstens 2 Drachmen von den Basen. Graue China gab, bei Pelletier's und Caventou's Versuchen, nur 18½ Gran, aber aus zusammengerollter rother Rinde erhielten sie 74 Gr. Cinchonin und 107 Gr. Chinin von einem Pfund.

Chinin.

Chinin und Cinchonin können auf mehrfache Weise getrennt werden. Entweder behandelt man das Gemenge mit Aether, welcher das Chinin auflöst und das Cinchonin zurück-

lässt, worauf man das Chinin durch Abdestilliren des Aethers bekommt, oder man übersättigt die Basen mit Schwefelsäure, so dass die Lösung sauer reagirt. Auf diese Weise bekommt man beide Salze neutral und aufgelöst in dem Ueberschuss der Säure. Von diesen ist das Chininsalz um so viel weniger leicht löslich als das Cinchoninsalz, dass man durch Verdunsten das erstere auskrystallisiren kann, ohne dass sich von dem letzteren schon etwas absetzt. Diese Methode ist am wenigsten kostbar und wird am meisten angewandt. Nach dem Auflösen des auskrystallisirten Chininsalzes in einer hinreichenden Quantität siedenden Wassers kann man dann daraus das Chinin durch Alkali ausfällen. Es scheidet sich dann in weifsen, käseähnlichen Flocken aus, die nach dem Trockenen selten vollkommen weifs ausfallen. Es ist sehr schwierig, es krystallisirt zu erhalten; man wurde deshalb lange zur Vermuthung verleitet, es könne nicht krystallisirt erhalten werden. Aber Pelletier hat gezeigt, dass, wenn man es bis zur völligen Sättigung in Alkohol von 0,815 auflöst und die Auflösung im Winter an einer trockenen Stelle der freiwilligen Verdunstung überlässt, dasselbe in kleinen Krystallen anschiefst, deren Form von der der Cinchoninkrystalle verschieden ist. Sowohl das käseartig gefällte Chinin, als das krystallisirte, enthalten Wasser. Bei gelindem Erhitzen entweicht Wasser, worauf das Chinin zu einer durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt, welche nach dem Erstarren eine durchscheinende, harzähnliche Masse bildet, die beim Reiben stark negativ elektrisch wird. Wird es im luftleeren Raume geschmolzen, so wird es beim Erstarren krystallinisch, auf der Oberfläche zeigen sich mehrere Krystallsterne und der Bruch ist krystallinisch. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen soll ein Theil davon unverändert sublimirt werden können, während das Uebrige zerstört wird. Wird die geschmolzene Masse in Wasser gelassen, so schwillt sie allmälig auf, zerfällt und wird zu Hydrat. Das Chinin hat einen äufserst bitteren Geschmack, welcher vollkommen der eigenthümlichen Bitterkeit der Chinarinde gleich ist, die auch davon herzurühren scheint. Es stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her. In Wasser ist es ziemlich auflöslich, weshalb man mit seinem Auswaschen nicht zu lange fortfahren darf, und bei der Bereitung des Chinins im Grofsen thut man am besten, das zuvor mit etwas

Säure versetzte Waschwasser wieder abzudampfen, und es aus der concentrirten Flüssigkeit wieder niederzuschlagen. 200 Th. kochenden Wassers lösen 1 Th. Chinin auf. Von kaltem ist doppelt so viel erforderlich. Alkohol von 90 Proc. löst im Sieden ungefähr sein halbes Gewicht Chinin auf, ohne aber beim Erkalten etwas abzusetzen. Beim Abdampfen in der Wärme scheidet es sich als eine weiche, klebrige Masse ab. Das Chinin, so wie man es aus der Alkohol-Auflösung nach der Krystallisation des Cinchonins erhält, ist oft sehr unrein, dem man am besten durch Behandlung mit Zinnchlorür oder acetylsaurem Bleioxyd abhilft, wie schon erwähnt wurde. Es wird auch von Aether aufgelöst, und auch in geringem Grad und mit Hülfe der Wärme von flüchtigen und fetten Oelen. Kaltes Kalkwasser löst, nach Calvert, eben so viel Chinin auf, wie siedendes Wasser, und eine Lösung von Chlorcalcium löst noch mehr auf. Verdünntes kaustisches und kohlensaures Ammoniak lösen mehr als reines Wasser auf, aber die Lösungen der fixen Alkalien lösen es nicht auf.

Das Chinin existirt in zwei isomerischen Modificationen, von denen die eine krystallisirt, wenn auch nur schwierig, und krystallisirende Salze bildet; die andere dagegen amorph ist und amorphe Salze giebt. Die erstere, welche ich zuerst anführen will, kann *^{a}Chinin*, die letztere *^{b}Chinin* genannt werden. Das letztere hat man auch Chinoidin genannt.

Die Zusammensetzung des Chinins ist zuerst von Liebig richtig bestimmt worden. Nachher wurde es von Regnault mit denselben procentischen Resultaten analysirt, aber dieser nahm das Atomgewicht doppelt so hoch. Durch die Analyse des Platindoppelsalzes erwies sich jedoch die Richtigkeit von Liebig's Bestimmung. Das Chinin besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . . .	20	74,111		
Wasserstoff . . .	24	7,387	Ammoniak	10,482
Stickstoff	2	8,636	Paarling	89,518
Sauerstoff	2	9,866		

Atomgewicht = 2027,22. $NH^3 + C^{20}H^{18}O^2 = qu$Ak. Das krystallisirte Chinin ist $= qu\dot{A}m + 2\dot{H}$, mit einem Atomgewicht von 2364,66. Bei + 130° verliert es 3 At. oder 14,27 Proc. Wasser, während *qu*Ak zurückbleibt.

Chininsalze. Dieses Pflanzenalkali besitzt die weniger ge-

wöhnliche Eigenschaft, mit Säuren gern basische Salze zu bilden, worin 1 At. von der Säure sich mit 2 At. Chinin vereinigt, und dieses gilt auch für die Haloidsalze. Die basischen Salze sind im Allgemeinen in Wasser sehr schwerlöslich, während die neutralen sich leichter darin auflösen. Die neutralen reagiren sauer, ohne jedoch sauer zu schmecken. Mehrere derselben werden durch Wasser zersetzt in schwerlösliche basische Salze, welche sich abscheiden, und in neutrale, welche von der freien Säure aufgelöst werden. Bei der Beschreibung der Chininsalze ist nicht immer darauf geachtet worden, ob das beschriebene Salz sauer oder basisch war. Durch Regnault's genaue Analysen der basischen Salze hat es sich gezeigt, dass in diesen das eine Atom Chininammoniak ist. Uebrigens zeichnen sie sich durch ihren intensiven Chinageschmack, und die krystallisirten durch einen Perlmutterglanz aus. Viele sind in Wasser und einige derselben auch in Alkohol und Aether auflöslich. Die auflöslichen werden von Oxalsäure, Weinsäure und Gallussäure und ihren Salzen gefällt. Eben so auch von Gallusinfusion.

Chinin-Chlorammonium (salzsaures Chinin). a) *Basisches*, *qu* Am Ꞓl + *qu* Ak, wird erhalten, wenn man lauwarme verdünnte Salzsäure völlig mit Chinin sättigt und die Lösung dann langsam erkalten lässt. Es ist wenig löslich, jedoch leichter löslich als das neutrale schwefelsaure Salz; es krystallisirt in perlmutterglänzenden Nadeln. Lässt man es bei der Bereitung zu heifs werden, so bekommt es, nach Winckler, grofse Neigung, harzähnlich zu werden; nach demselben wird es aber in sehr schönen Krystallen erhalten, wenn man 480 Thle. verwittertes schwefelsaures Chinin genau mit 139 Thln. krystallisirtem Chlorbarium vermischt, und das Gemenge einige Zeit lang bei + 40° mit Wasser digerirt. Nachdem man die erhaltene Auflösung, höchstens bei einer Temperatur von + 40° bis zur Krystallisation verdunstet hat, schiefst das Salz beim Erkalten an. Es enthält 3 At. Krystallwasser. b) *Neutrales*, *qu* Am Ꞓl, schiefst aus einer Lösung an, welche Salzsäure im Ueberschuss enthält. Aber es ist nicht genauer beschrieben worden. Beim Wiederauflösen in vielem Wasser setzt es basisches Salz ab aus einer sauren Lösung von neutralem Salz.

Chininammonium-Quecksilberchlorid wird beim Vermi-

schen beider Salze in Gestalt von weifsen Flocken gefällt, welche leicht schmelzbar sind.

Chininammonium-Platinchlorid, *qu* Am Gl + Pt Gl^2, schlägt sich nieder, wenn man die Lösungen von beiden Salzen vermischt, nachdem aber die Lösung des Chininsalzes mit Salzsäure vorher sauer gemacht worden ist. Der Niederschlag ist gelb und flockig, aber er verwandelt sich allmälig in orangerothe feine Krystalle. Es soll nach Gerhardt 2 At. Krystallwasser enthalten und diese bei + 100° verlieren. Das wasserfreie Salz enthält 26,83 Proc. Platin Es erfordert 1500 Thle. kalten Wassers zur Auflösung, aber nur 120 Thle. siedenden. Alkohol von 85 Proc. löst im Sieden kaum $^1/_{2000}$ davon auf. Liebig fand, dass, wenn man zur Bereitung dieses Doppelsalzes das basische Chininsalz anwendet, sich das gelbe Doppelsalz unter einem Mikroskope mit weifsen Theilen von gleichzeitig abgeschiedenem Chinin gemengt zeigt, welches durch Salzsäure ausgezogen werden kann.

Chinin-Jodammonium wird durch Sättigen von Jodwasserstoffsäure mit Chinin und Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme erhalten. Dieses Salz ist wahrscheinlich das basische. Es ist schwerlöslich in kaltem Wasser, aber viel löslicher in warmem, woraus es dann beim Erkalten in Gruppen von feinen Nadeln anschiefst. In Alkohol ist es leicht löslich.

Chininammonium-Bijodür, *qu* Am I^2, wird nach Pelletier erhalten, wenn man gleiche Gewichte Jod und Chinin zusammenreibt, und dann in siedendem 90procentigen Alkohol auflöst, woraus es beim Erkalten in safrangelben Blättern anschiefst. Die Mutterlauge giebt beim Verdunsten Chinin-Jodammonium in Gestalt einer schwammähnlichen Vegetation. Nach Caillot bildet das Chinin-Jodammonium mit dem Quecksilber-Cyanid und -Chlorid käseähnliche Niederschläge, welche die beiden Salze zu enthalten scheinen.

Chininammonium-Eisencyanür. Hierüber hat Bertazzi Folgendes angegeben: Man vermischt in Pulverform innig 1 Thl. schwefelsaures Chinin mit $1^1/_2$ Thl. Cyaneisenkalium, übergiefst das Gemenge mit 6 — 7 Thln. Wasser und erhitzt unter Umrühren bis zum Kochen. Dabei setzt sich das neugebildete Salz auf den Boden und an den Seiten des Gefäfses in Gestalt eines grüngelben, ölartigen Körpers ab. Nachdem die erkaltete Flüssigkeit davon abgegossen ist, wird es mit

etwas kaltem Wasser gewaschen; wenn man es in warmem concentrirten Alkohol auflöst und die Flüssigkeit freiwillig verdunsten lässt, so erhält man es in grüngelben Nadeln krystallisirt. Auf diese Weise erhält man $^3/_4$ vom Gewicht des schwefelsauren Salzes an Cyanverbindung. Es schmeckt anfänglich nach China und hintennach nach Blausäure. Von warmem Wasser wird es zersetzt, unter Bildung eines unlöslichen und eines löslichen Salzes. In kaltem Alkohol ist es leicht löslich, und wird daraus durch Wasser gefällt. Auch in der Alkohollösung scheint es sich im Kochen zu zersetzen, indem es theils ein lösliches, weifses, bitteres Salz, welches Chinin-Cyanammonium zu sein scheint, und ein grünes schwerlösliches Salz hinterlässt, welches das Cyaneisen mit weit weniger Chininsalz enthält. Nach Calvert werden die Chininsalze durch Kaliumeisencyanid mit schwarzgrüner Farbe gefällt, aber dieser Niederschlag löst sich wieder auf, wenn man mehr Kaliumeisencyanid hinzufügt. Ein Zusatz von Ammoniak scheidet dann nichts ab.

Chinin-Rhodanammonium setzt sich aus einem Gemenge von einem aufgelösten Chininsalze und Rhodankalium ab, wenn man es 24 Stunden lang ruhig stehen lässt, in Gestalt von feinen grüngelben Krystallen, welche ein Netzwerk bilden. Durch starkes Schütteln zerfällt es ziemlich rasch zu einem grüngelben amorphen Pulver.

Schwefelsaures Chininammoniumoxyd (schwefels. Chinin). a) *Basisches*, $qu\,\dot{A}m\,\dddot{S} + qu\,Ak$, schiefst nach richtiger Abdampfung in schmalen, langen, etwas biegsamen, perlmutterglänzenden Nadeln oder Blättchen an. In kaltem Wasser ist es schwer auflöslich, aber sehr leicht in kochendem, leicht in Alkohol und wenig in Aether. Beim Erhitzen schmilzt es leicht und sieht wie geschmolzenes Wachs aus; bei stärkerem Erhitzen wird es schön roth und verbrennt endlich ohne Rückstand. Die Krystalle enthalten, nach Regnault, 7 At. oder 14 Proc. Wasser, wovon in warmer und trockener Luft ein Theil unter Verwittern weggeht. b) *Neutrales*, $qu\,\dot{A}m\,\dddot{S}$, wird erhalten, wenn die Lösung einen hinreichenden Ueberschuss an Säure enthält. Es schiefst in farblosen, durchsichtigen, rechtwinkligen, vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung an; es röthet Lackmuspapier, schmeckt aber nicht sauer. Zur Auflösung bedarf es 11 Theile Wassers von $+ 12^0$ Temperatur;

in Spiritus ist es leicht auflöslich, aber schwer in wasserfreiem Alkohol. Es verwittert an der Luft, und verliert dabei 7 At. oder 23 Proc. Wasser. Wohl getrocknetes schwefelsaures Chinin hat die Eigenschaft, wenn es bis gegen + 100° und etwas darüber erwärmt wird, im Dunkeln leuchtend zu werden, d. h., ähnlich z. B. dem Flussspath, zu phosphoresciren.

Die Verbindungen des Chinins mit Schwefelsäure werden am allgemeinsten als Heilmittel gegen Wechselfieber angewandt und für diesen Zweck im Grofsen bereitet. Die Kostbarkeit des Mittels reitzt leicht zu Verfälschungen, und es ist dann von Wichtigkeit zu erfahren, womit es verfälscht zu werden pflegt und wie dies entdeckt werden kann.

1. Mit schwefelsaurem Cinchoninammoniumoxyd, welches weniger wirksam und daher auch weniger theuer ist. Dies ist leicht zu entdecken, wenn man $\frac{1}{2}$ Gran von dem Salz mit Kalkwasser behandelt, worin sich das Chininsalz auflöst, wenn eine hinreichende Quantität Kalkwasser hinzugefügt wird, während das Cinchonin ungelöst zurückbleibt. Man kann auch die Base durch kohlensaures Natron abscheiden, worauf sie sich, wenn sie Chinin ist, in Aether auflöst, von dem Cinchonin aber nicht aufgelöst wird.

2. Gyps, Borsäure, Magnesia, Kreide u. s. w. Man verbrennt das Salz auf Platinblech bis zur völligen Einäscherung, wobei diese Körper zurückbleiben, indem reines Salz nichts zurücklässt.

3. Margarinsäure und Talgsäure. Man löst das Salz in siedendem Wasser auf, wobei diese beiden Säuren in Gestalt von Oeltropfen abgeschieden werden, die dann beim Erkalten erstarren.

4. Mannit, Stärke und Zucker. Durch Stärke bekommt das Salz die Eigenschaft sich durch Jodtinktur blau zu färben. Die anderen Körper werden entdeckt, wenn man einen oder ein Paar Gran von dem Salze in concentrirter Schwefelsäure auflöst, z. B. in 3 bis 4 Tropfen in einem kleinen Platinlöffel und die Lösung darin gelinde, z. B. bis zu + 100° erwärmt. Das reine Salz bleibt dabei ungefärbt, aber eingemengte organische Stoffe färben sich erst braun und darauf werden sie verkohlt, selbst wenn die Einmengung nur 1 oder 2 Proc. beträgt.

5. Salicin. Das Salicin ist ein krystallisirender Körper aus der Weidenrinde, welcher häufiger als die vorhergehenden

Stoffe dem Chininsalz beigemengt wird. Man vermischt 2 Gran Salz mit 12 Gran concentrirter Schwefelsäure, worin es sich auflöst. Waren 10 Proc. Salicin darin vorhanden, so erhält man eine schön rothe Lösung. Ist die Quantität geringer, so färbt sich zwar die Lösung, aber unbestimmt rothbraun. Man verdünnt dann die Lösung mit 24 Gran Wasser, wodurch das aufgelöste Salicin niedergeschlagen wird, so dass es, nachdem es sich abgesetzt hat und die Säure mit ein wenig Wasser abgewaschen worden ist, an seinem bitteren Geschmack und an der schön rothen Farbe erkannt werden kann, die es mit concentrirter Schwefelsäure giebt.

Schwefelsaures Eisenoxyd - Chininammoniumoxyd schiefst, nach Will's Versuchen, wiewohl erst nach mehreren Monaten, aus einer gemeinschaftlichen Lösung der beiden Salzen zu 1 Atom von jedem an. Es bildet farblose Octaëder, die stark bitter schmecken. Mit Thonerde wurde kein entsprechendes Salz erhalten.

Dithionsaures Chininammoniumoxyd erhält man, wenn eine kochendheifs gesättigte Auflösung von neutralem schwefelsauren Chinin mit etwas überschüssig zugesetzter unterschwefelsaurer Baryterde gefällt, kochendheifs filtrirt und erkalten gelassen wird, wobei das Salz in Krystallen anschiefst, die man mit kaltem Wasser, worin es schwer auflöslich ist, abwaschen kann.

Salpetersaures Chininammoniumoxyd bildet, wenn seine Auflösung beim Abdampfen bis zu einem gewissen Grad von Concentration gekommen ist, ölartige Tropfen, welche nach dem Erstarren wachsähnlich werden. Lässt man diese halbrunden, wachsähnlichen Perlen einige Tage lang mit etwas Wasser bedeckt, so verändern sie nach und nach ihr Ansehen und verwandeln sich in Gruppen von glänzenden, regelmäfsigen Krystallen, und bisweilen wird sogar aus dem Tropfen ein einziger ganzer Krystall. Diese Erscheinung beruht darauf, dass sich in der Wärme das Salz geschmolzen und ohne Krystallwasser absetzt, und dasselbe allmälig wieder aufnimmt und damit krystallisirt. Das Salz bildet dabei ein kurzes rhomboidales, auf die Basis schief aufgesetztes Prisma, das sich nicht nach natürlichen Durchgängen spalten lässt.

Phosphorsaures Chininammoniumoxyd, a) *neutrales*, *qu* $\dot{A}m^2 \dddot{\ddot{P}} + \dot{H}$, schiefst leicht in farblosen, durchsichtigen, etwas

perlmutterglänzenden Nadeln an, und ist sowohl in Wasser als in Alkohol leicht auflöslich. b) *Basisches*, *qu* $\dot{A}m^3 \dddot{P}$, wird, nach Anderson, leicht erhalten, wenn man zur Lösung das Chinin im Ueberschuss anwendet und sich die Säure damit sättigen lässt. Die Lösung setzt nach gelindem Verdunsten das Salz in feinen seideglänzenden Nadeln ab, welche von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte ausgehen. Nach zu starkem Verdunsten erstarrt die Lösung zu einer Masse von diesen seideartigen Nadeln. Es enthält 5 At. oder 7,57 Proc. Wasser. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist aus dem Grunde interessant, weil sie darlegt, dass das Chinin nicht das von Regnault vermuthete doppelt so hohe Atomgewicht haben kann.

Chlorsaures Chininammoniumoxyd wird durch Sättigen der Säure mit Chinin gebildet. Es ist löslich und schiefst in sehr feinen Prismen an. Es wird auch von Alkohol aufgelöst. Beim gelinden Erhitzen schmilzt das Salz und erstarrt darauf durchsichtig. Beim stärkeren Erhitzen verpufft es.

Jodsaures Chininammoniumoxyd. a) *Basisches.* Krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, welche dem schwefelsauren Salze ähnlich aussehen. Es ist ziemlich leichtlöslich in Wasser und enthält, nach Regnault, 5 At. Krystallwasser. b) *Neutrales* schlägt sich nieder, wenn man die Lösung des vorhergehenden Salzes mit Jodsäure vermischt. Die Jodsäure schlägt es auch aus anderen Chininsalzen nieder. Es verpufft beim Erhitzen.

Arseniksaures Chininammoniumoxyd verhält sich in Allem dem phosphorsauren ähnlich.

Kohlensaures Chininammoniumoxyd. Die Existenz dieser Verbindung ist unsicher. Fällt man ein Chininsalz unvollständig durch kohlensaures Natron, so löst sich der Niederschlag ohne Brausen in Säuren auf. Kommt aber kohlensaures Natron im Ueberschuss hinzu, so löst sich das Ausgefällte unter Entwickelung von Kohlensäure auf. Es ist eine Verbindung von Chinin mit kohlensaurem Natron, woraus Alkohol Chinin auflöst mit Zurücklassung von zweifach-kohlensaurem Natron. Es kann also eine Verbindung von kohlensaurem Natron mit kohlensaurem Chinin gewesen sein.

Krokonsaures Chininammoniumoxyd ist ein gelbes, krystallisirendes Salz.

Oxalsaures Chininammoniumoxyd. a) *Basisches* wird

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

durch Fällung eines auflöslichen Chininsalzes mittelst eines neutralen oxalsauren Salzes erhalten; es ist in kaltem Wasser schwer auflöslich und fällt als ein weifses Pulver nieder. Von kochendem Wasser wird es besser aufgelöst, woraus es beim Erkalten in seideglänzenden Nadeln anschiefst. Eine gesättigte kochendheifse Auflösung gesteht beim Erkalten. Es ist in Alkohol, zumal in warmem, leicht auflöslich, woraus es sich beim Erkalten zum Theil krystallisirt absetzt. b) *Neutrales* bildet sich mit Ueberschuss an Säure, ist in Wasser leicht auflöslich und krystallisirt in Nadeln.

Formylsaures Chininammoniumoxyd krystallisirt, nach Bonaparte, in Krystallen, welche dem schwefelsauren Salze ähnlich sind.

Acetylsaures Chininammoniumoxyd (Essigsaures Chinin), krystallisirt in feinen, seideglänzenden, bisweilen warzenähnlich vereinigten Nadeln, es ist in kaltem Wasser schwer, aber in kochendem leicht auflöslich.

Tartrylsaures Chininammoniumoxyd ist dem oxalsauren Salze ähnlich, aber leichter löslich. Es wird nicht durch zweifach-kohlensaures Kali gefällt, wenn es frei von Cinchonin ist, indem dieses dadurch niedergeschlagen wird.

Citronensaures Chininammoniumoxyd. Das basische Salz ist schwer löslich und krystallisirt in feinen Nadeln. Das neutrale Salz ist noch unbekannt.

Milchsaures Chininammoniumoxyd. Ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt in seideglänzenden platten Nadeln. Bonaparte giebt an, dass es als Heilmittel wirksamer ist, als das schwefelsaure Salz.

Gallussaures Chininammoniumoxyd fällt als ein weifses Pulver nieder, wenn ein auflösliches Chininsalz mit einem gallussauren Salze vermischt wird. In heifsem Wasser löst es sich ziemlich gut auf, und fällt beim Erkalten wieder nieder. In Spiritus und in überschüssiger Säure löst es sich leicht auf.

Das *chinagerbsaure Chininammoniumoxyd* ist bis jetzt nicht untersucht worden, wiewohl die Kenntniss dieser Verbindung gewiss von grofsem Interesse sein würde. So viel weifs man jedoch, dass es in Wasser viel löslicher ist, als gallusgerbsaures Chinin, und dass, wenn die Gerbsäure in dem rothen Absatz, welcher Chinaroth genannt worden ist, an der Luft verändert wird, sich eine Portion vom Chinin mit diesem

neugebildeten Körper verbindet und damit in Gestalt eines braunen Pulvers niederfällt, welches in Wasser unlöslich ist, aber in der Wärme sich in Alkohol, so wie auch in verdünnten Säuren auflöst. Aus den letzteren fällt es beim Erkalten nieder. Aus der Lösung in Alkohol kann die Base erhalten werden durch Digestion mit den Hydraten der Kalkerde oder Talkerde, welche das Chinaroth ausfällen und das Chinin in der Lösung zurücklassen. Aus den Lösungen in Säuren fällt Alkali zuerst eine Verbindung des Chinins mit Chinaroth, setzt man dann aber mehr Alkali zu, so wird allein Chinin abgeschieden.

Chinasaures Chininammoniumoxyd. Beim freiwilligen Verdunsten setzt es sich in weifsen, mehrentheils warzigen Krusten ab, die zuweilen aus kleinen Nadeln bestehen, an der Luft undurchsichtig werden, und an den Rändern öfters ein hornartiges Ansehen bekommen. In Wasser ist dieses Salz sehr löslich, es färbt den Veilchensyrup grün; und krystallisirt viel leichter in Nadeln, wenn seine Lösung einen kleinen Säure-Ueberschuss enthält. Bei + 11° wird es von $3\frac{1}{2}$ Th. Wassers und von 8 Th. 88 Proc. Alkohols aufgelöst. Nach Baup enthält es 4 Atome Krystallwasser.

Valeriansaures Chininammoniumoxyd ist von Bonaparte und von Wittstein beschrieben worden. Der Erstere giebt darüber an: Es wird am besten auf die Weise bereitet, dass man eine concentrirte Lösung von Chinin in Alkohol mit Valeriansäure im geringen Ueberschuss versetzt, die Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volum Wassers verdünnt, damit gut durchschüttelt und höchstens bei + 50° verdunstet, wobei das Salz allmälig bis auf den letzten Tropfen in schönen Octaëdern daraus anschiefst. Zuweilen, aber selten, hat er es unter anderen Umständen in Hexaëdern oder in seideglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Das Salz enthält 1 Atom oder $3\frac{1}{3}$ Procent Wasser, welches bei + 90° daraus weggeht, wobei es schmilzt. Die geschmolzene Masse ist farblos und nach dem Erkalten glasähnlich. In höherer Temperatur wird daraus die Säure ausgetrieben, worauf die Masse nach dem Erkalten durch eingemengtes freies Chinin trübe wird. Die ölartigen Tropfen, welche sich beim Einkochen einer Lösung von valeriansaurem Chinin niederschlagen, sind nichts anderes als dasselbe wasserfreie Salz, welches in diesem Zustande seine Löslichkeit

verloren hat. Sowohl dieses als auch das glasähnliche werden durch Auflösen in Alkohol, Vermischen mit Wasser und Verdunsten wieder krystallisirt erhalten.

Wittstein giebt darüber Folgendes an: Man löst 1 Theil ölförmige Säure in 60 Theilen Wasser auf, setzt 3 Theile, am besten frisch gefälltes, Chinin hinzu, erhitzt bis zum Sieden, filtrirt heifs und lässt die Lösung an einem kalten Orte ruhig stehen. Nach einigen Tagen ist das Salz daraus angeschossen. Die darüber stehende Mutterlauge wird in einer Temperatur verdunstet, welche nicht $+ 50^0$ übersteigt, und sie kann darin ganz eingetrocknet werden. Man erhält auf diese Weise 5 Theile Salz.

Es krystallisirt in farblosen, etwas perlmutterglänzenden, geschobenen, rhomboëdrischen Tafeln, oder in durchsichtigen, sternförmig gruppirten Nadeln, riecht schwach nach Valeriansäure und schmeckt sehr bitter. Es verändert sich nicht in der Luft, verliert in der Wärme Wasser, wird zähe, und schmilzt zu einem farblosen Liquidum. Es löst sich in 110 Theilen kaltem und in 40 Theilen siedendem Wasser. Wird die im Sieden gesättigte Lösung in einer Wärme über $+ 50^0$ verdunstet, so scheidet sich das Aufgelöste allmälig in ölähnlichen Tropfen ab, die beim Erkalten harzähnlich erstarren, und welche zu ihrer Auflösung über 1000 Theile Wasser bedürfen. Das krystallisirte Salz löst sich in 6 Theilen kaltem Alkohol von 80 Procent auf, und in gleichen Theilen siedendem. Es ist auch in Aether leicht auflöslich. Das harzähnliche Salz löst sich in Alkohol und in Aether eben so leicht auf, wie das krystallisirte. Das krystallisirte Salz besteht, nach Wittstein, aus $qu\,\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}^2\,\overline{\mathrm{Vl}} + 22\,\dot{\mathrm{H}}$, und das ölförmige aus $qu\,\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}^2\,\overline{\mathrm{Vl}}$.

Achilleasaures Chininammoniumoxyd wird durch Sättigen der concentrirten Säure mit Chinin erhalten. Man setzt zuletzt ein wenig Alkohol hinzu und erhitzt bis zum Sieden, so dass sich das Salz auflöst. Beim Erkalten schiefst dann das Salz in sternförmig zusammengewachsenen Nadeln an. Es ist leicht löslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol.

Asparaginsaures Chininammoniumoxyd ist sehr leicht auflöslich und trocknet zu einer silberweifsen, dendritischen Masse ein.

Pikrinsalpetersaures Chininammoniumoxyd fällt, wenn es durch doppelte Zersetzung gebildet wird, in Gestalt eines gel-

ben Pulvers nieder, welches fast unlöslich in Wasser ist, dasselbe jedoch gelb färbt. Es schmeckt weniger bitter, als jeder von seinen Bestandtheilen. Es ist leicht in Alkohol löslich und wird daraus durch Wasser niedergeschlagen. Die Alkohollösung giebt bei der freiwilligen Verdunstung keine Krystalle. Mit Wasser gekocht schmilzt es und schwimmt dann in braungelben, öläbnlichen Tropfen oben auf.

Verwandlungen des Chinins. 1. Durch *Chlor.* Es ist noch nicht untersucht worden, ob Wasserstoff im Chinin gegen Chlor so ausgewechselt werden kann, dass die basischen Eigenschaften des Chinins bleiben. Aber lässt man die Einwirkung des Chlors tiefer eingreifen, so erleidet das Chinin andere Verwandlungen, welche von Brandes und Leber studirt worden sind. Sie bekamen dabei eine neue Basis, die sie Thalleiochin nannten, und zwei huminartige Säuren, welche sie Rusiochin und Melanochin nannten.

Das *Thalleiochin* hat seinen Namen von θάλλειν, grünen, weil diese Base grün gefärbt ist. Sie erhielten sie, als sie 200 Gran schwefelsaures Chininammoniumoxyd in 80 Unzen frisch bereitetem Chlorwasser auflösten, damit gut durchschüttelten, und gleich darauf 10 Unzen kaustisches Ammoniak hinzusetzten. Dadurch wurde die grüne Base ausgefällt und eine schön grüne Mutterlauge erhalten. Die ausgewaschene und getrocknete Base bildet ein grünes, körniges Pulver, welches sich wenig in kaltem, aber etwas mehr in siedendem Wasser auflöst. Alkohol löst es mit grüner Farbe auf, aber in Aether ist es unauflöslich. Mit Säuren bildet es rothbraune, nicht krystallisirende Salze, aus denen es durch Alkali wieder grün abgeschieden wird. Die Salze haben einen bitteren Geschmack, welcher dem der Chininsalze etwas ähnlich ist. Bei der trockenen Destillation wird es zerstört, wobei ein ammoniakhaltiges Destillationsproduct erhalten wird. Brandes und Leber haben das Thalleiochin analysirt und dafür die empirische Formel $C^{15}H^{20}N^{2}O^{5}$ gegeben, welche aber nicht mit den gefundenen Resultaten übereinstimmt.

Das *Rusiochin,* welches Rusiochinsäure genannt werden muss, hat seinen Namen von ϕούσιος, rothbraun. Es ist in der grünen Mutterlauge enthalten, aus welcher das Thalleiochin niedergeschlagen worden ist. Man verdunstet sie bis zur Trockene und kocht den Rückstand mit Wasser aus, welches sich dadurch

braun färbt. Die Lösung wird zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht, welcher Salmiak zurücklässt, und die Alkohollösung abdestillirt, wobei sie eine schön dunkelbraune Masse zurücklässt, die beifsend schmeckt, sich leicht in Wasser auflöst, aber von Alkohol schwer aufgelöst wird, um so mehr, je weniger wasserhaltig er ist. Sie analysirten diesen Körper und fanden Stickstoff darin. Aber es ist offenbar, dass er rusiochinsaures Ammoniumoxyd sein muss, vielleicht in Gestalt eines sauren Salzes. Er vereinigt sich mit Alkalien zu völlig neutralen Salzen, welche eine braune Farbe haben, und welche Erd- und Metallsalze mit derselben Farbe fällen.

Das *Melanochin*, richtiger *Melanochinsäure*, von *μέλας*, schwarz, bleibt in Wasser unlöslich zurück, wenn Rusiochinsäure und Salmiak aus dem Rückstande von der verdunsteten grünen Flüssigkeit ausgekocht werden. Es ist schwarzbraun, geruch- und geschmacklos. Auch dieser Körper ist eine Ammoniakverbindung und giebt Ammoniak beim Erhitzen, wobei er sich nicht schmelzen lässt. Er ist unlöslich in Wasser und in Alkohol. Von Alkalien wird er mit brauner Farbe aufgelöst, und er neutralisirt dieselben. Säuren scheiden ihn daraus wieder ab. Diese Lösungen in Alkalien fällen Erd- und Metallsalze mit brauner Farbe.

2. Durch *Schwefelsäure*. a) *Concentrirte* Schwefelsäure löst das Chinin ohne Farbe auf und die Lösung verträgt eine Erhitzung, wodurch andere organische Stoffe geschwärzt werden, ohne dass sie sich färbt. Erhitzt man sie so stark, dass schweflige Säure entwickelt wird, so färbt sie sich zuerst roth und nachher schwarz.

b) Mit *verdünnter Schwefelsäure* und *Bleisuperoxyd*. E. Marchand hat angegeben, dass, wenn man schwefelsaures Chininammoniumoxyd mit Bleisuperoxyd kocht, und dabei verdünnte Schwefelsäure tropfenweise hinzufügt, bis das Chinin zerstört worden ist, eine rothe Auflösung erhalten wird. Nach dem Verdunsten der rothen Flüssigkeit bis zur Trockene löst sich nur ein Theil davon wieder auf, während ein anderer ungelöst bleibt. Den ersteren nennt er *Quinétine modifiée*. Seine Lösung ist blutroth. Er ist amorph, schmeckt bitter, ist löslich in Wasser, Alkohol und in Aether. Wird seine Lösung in Wasser siedend verdunstet, so wird er zerstört, indem sich ein

schwarzes Pulver niederschlägt, welches unlöslich ist, selbst in Alkohol und in Aether. Mit Alkalien giebt er sogleich schmutzig gelbe Verbindungen, aber ohne dass er dadurch zerstört wird. Denn wenn man das Alkali darin mit einer Säure sättigt, so kommt die blaurothe Farbe wieder hervor. Er löst sich mit unveränderter Farbe in concentrirter Schwefelsäure und in concentrirter Salpetersäure auf.

Den in Wasser unlöslichen Theil nennt er *Quinétine.* Er löst sich in Alkohol auf und kann daraus krystallisirt erhalten werden. Wasser fällt ihn nicht aus seiner Lösung in Alkohol. Er löst sich auch in Aether und in mit wenig Schwefelsäure vermischtem Wasser. Mit Alkalien giebt er gelbe Verbindungen, aber durch Säuren kommt die rothe Farbe wieder hervor. Durch wiederholte Auflösungen in Spiritus und Verdunstungen geht er allmälig in die in Wasser lösliche Modification über, worauf er nicht mehr krystallisirt.

3. Durch *Erhitzen.* Das Chinin giebt bei der Destillation mit Kalihydrat dieselbe flüchtige Base, welche auf ähnliche Weise aus Strychnin erhalten wird, nämlich Leukolin. Stenhouse giebt als eine leichte Prüfung einer Chinarinde auf ihren Gehalt an Chinin und Cinchonin, welche beide einerlei Destillationsproducte liefern, folgendes Verfahren an: Ein halbes Loth von der Rinde wird mit schwacher Salzsäure extrahirt, die abfiltrirte Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt und der Niederschlag mit Kalihydrat destillirt, wo dann die Bildung des Leukolins das Vorhandensein dieser Basen in dem Niederschlage zu erkennen giebt. Es versteht sich von selbst, dass man sich nicht durch eine strychninhaltige Rinde irre führen lassen darf.

Jonas giebt an, dass, wenn man basisches Chinin-Chlorammonium und basisches schwefelsaures Chininammoniumoxyd bis zum Schmelzen erhitzt und sie in einer gewissen Temperatur erhält, sie unter Ausstofsen eines Geruchs nach Bittermandelöl eine schön rothe Masse geben, welche sich in verdünnter Schwefelsäure mit grüngelber Farbe auflöst, die durch hinzugefügtes Ammoniak grün wird. Setzt man viel Ammoniak hinzu, so erhält man einen gelblichen, voluminösen Niederschlag, der in der Luft grün wird, zusammenbackt, und von Säuren mit grüner Farbe aufgelöst wird. Fällt man die saure Auflösung des rothen Körpers mit kohlensaurem Natron, so erhält

man einen gelblichen, pulverförmigen Niederschlag, welcher sich in Säuren auflöst und wenig bitter schmeckt. Kocht man diesen Niederschlag mit Kalihydrat, so verwandelt er sich unter Entwickelung des Geruchs nach Bittermandelöl.

Erhitzt man die Chininsalze stärker, als bis zur Bildung des rothen Körpers, so wird die Masse schwarz, und diese lässt dann beim Auskochen mit Alkohol und Wasser einen schwarzen in Säuren löslichen Körper zurück.

[b] *Chinin, Chinoidin.* Bei der Bereitung des Chinins bekommt man in der Mutterlauge, woraus die Chininsalze angeschossen sind, eine amorphe und gefärbte Masse, welche denselben Geschmack besitzt, wie das krystallisirte Chininsalz. Sertürner machte zuerst darauf aufmerksam und er zeigte, dass diese amorphe Masse ein Pflanzenalkali enthält, welches er Chinoidin nannte, und von dem er sich überzeugt hielt, dass es die ganze medicinische Wirksamkeit des Chinins besitze. Bei den Versuchen, welche von Mehreren über das Chinoidin nachher angestellt wurden, glaubte man zu dem Resultat gekommen zu sein, dass es Chinin wäre, welches durch die Verbindung mit einem fremden Körper verhindert würde, krystallisirende Salze zu bilden, besonders da es oft glückte, geringe Quantitäten vom krystallisirten Chininsalz daraus zu erhalten. Winckler versuchte 1843 dieses Räthsel zu lösen. Er bereitete das Chinoidin und löste es in einer gleichen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure auf, in der Absicht, dadurch den fremden Körper zu zerstören unter Erhaltung des Chinins. Diese Lösung liefs er einige Tage lang stehen, um der Säure Zeit zu lassen, ihren zerstörenden Einfluss auszuüben. Darauf verdünnte er sie mit vielem Wasser, filtrirte das Ungelöste ab, und fällte die Base im Sieden mit kohlensaurem Natron. Der Niederschlag wurde mit siedendem Wasser gewaschen, in verdünnter Acetylsäure im Ueberschuss aufgelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und verdunstet, wobei eine farblose Masse erhalten wurde. Durch Sättigen der Base in diesem Salze mit Schwefelsäure wurde eine geringe Quantität von krystallisirtem schwefelsauren Chininammoniumoxyd erhalten, aber der Rest trocknete zu einer formlosen Masse, wie Gummi oder Harz, ein, aber mit dem Geschmack nach einem Chininsalz. Bei der Analyse des schwefelsauren Salzes fand er den Gehalt an Schwefelsäure völlig übereinstimmend

mit dem des basischen schwefelsauren Chinins. Winckler zog daraus den Schluss, dass das Chinoidin eine isomerische amorphe Modification vom Chinin sei. Dieser Schluss ist 1846 von Liebig durch die Analyse sowohl des Chinoidins als auch seines Platindoppelsalzes bestätigt worden.

Das Chinoidin wird an mehreren Orten, wo Chinin fabrikmäfsig bereitet wird, gewonnen. Es kommt im Handel in Massen vor, welche eine braune Farbe haben, die jedoch dem Chinoidin fremd ist. Es ist harzähnlich, erweicht in der Wärme der Hand, aber in der Kälte ist es spröde, so dass es sich zu Pulver zerreiben lässt, wobei es, gleichwie das ᵃChinin stark elektrisch wird. Es löst sich nicht in kaltem Wasser, aber etwas in siedendem. Von Alkohol, selbst wasserhaltigem, wird es leicht aufgelöst. Es löst sich auch in Aether auf, welcher den gröfsten Theil des färbenden Stoffs zurücklässt. Der Rückstand von der Verdunstung des Aethers sieht wie ein Harz aus. Es sättigt Säuren, aber alle Salze desselben sehen nach dem Eintrockenen wie Gummi oder Harz aus. Aus der Auflösung seiner Salze wird es durch Alkali in Flocken gefällt. Platinchlorid fällt daraus ein Doppelsalz, welches vollkommen dem von ᵃChinin ähnlich ist.

Es ist nicht bekannt, ob diese Modification schon in der Chinarinde vorkommt, oder ob sie erst bei den Processen hervorgebracht wird, welche zum Ausziehen des Chinins angewandt werden. Es ist möglich, dass ᵃChinin durch starkes Kochen in ᵇChinin verwandelt wird; so verliert z. B. das Chinin-Chlorammonium beim siedenden Verdunsten das Vermögen zu krystallisiren, indem es dann in Gestalt einer gummiähnlichen, amorphen Masse zurückbleibt. Vermuthlich wird es eine zukünftige Erfahrung aufklären, ob es glückt, das Chinin beliebig aus der einen Modification in die andere überzuführen.

Das Chinin ist in höherem Grade als das Cinchonin die Ursache der medicinischen Wirkungen, wegen welcher die Chinarinden so berühmt geworden sind. Es wird zu diesem Endzweck in Gestalt von schwefelsaurem Salz gegeben. In den letzteren Zeiten hat man als vorzüglicher das milchsaure und das valeriansaure Salz empfohlen, aber es ist unsicher mit welcher Gültigkeit. Das Chinin wird nicht in den Flüssigkeiten des Körpers zersetzt, sondern es geht daraus durch den Harn wieder weg, worin es wieder gefunden wird, wenn man ihn

durch Verdunsten concentrirt, dann mit ein wenig Salzsäure vermischt, im Fall er alkalisch ist, und darauf mit einer Lösung von Kaliumbijodür, welches Chininammonium-Bijodür ausfällt, woraus das Chinin nach der S. 8 angegebenen Methode abgeschieden erhalten werden kann.

Cinchonin.

Bei der Bereitung beider Basen kann man einen grofsen Theil Cinchonin von dem Chinin abgeschieden erhalten, wenn man die Alkohollösung durch Destillation concentrirt, indem dann Cinchonin beim Erkalten daraus anschiefst. Die Mutterlauge enthält jedoch noch viel Cinchonin neben dem Chinin. Im Allgemeinen scheidet man sie meistens durch Krystallisation ihrer schwefelsauren Salze. Das Cinchoninsalz ist dann in der Mutterlauge enthalten, woraus das Chininsalz angeschossen ist. Sie wird mit kaustischem Alkali gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und nach dem Trockenen in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Sobald der Alkohol bei erneuertem Abdampfen keine Krystalle mehr giebt, enthält die Mutterlauge nur Chinin. Durch eine zweite Krystallisation erhält man das Cinchonin ganz frei von Chinin. Es schiefst in kleinen, farblosen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung an. Anfangs schmeckt es wenig, hintennach aber sehr stark und anhaltend; der Geschmack ist dem des Chinins ähnlich. Es stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her. Es schmilzt, nach Duflos, bei + 165^{0}, ohne sich zu färben oder zu zersetzen und ohne an Gewicht zu verlieren; es erstarrt dann zu einer krystallinischen Masse. Beim stärkeren Erhitzen fängt es an zersetzt zu werden, wobei sich jedoch ein Theil unverändert in glänzenden Nadeln sublimirt. In kaltem Wasser ist es fast unauflöslich, und von kochendem bedarf es 2500 Th. In Alkohol ist es viel schwerer auflöslich, als das Chinin. Die Auflösung schmeckt wie Chinarinde. Von Aether wird es fast nicht aufgelöst, und nur in sehr geringer Menge von fetten und flüchtigen Oelen, so wie von Steinöl; in den warmen Oelen ist es jedoch auflöslicher, und beim Erkalten krystallisirt es wieder heraus. Nach Duflos lösen sowohl die Hydrate als die Bicarbonate der Alkalien das Cin-

chonin auf, dagegen löst es sich nicht in Kalkwasser oder in einer Lösung von Chlorcalcium, wie Chinin. Das Cinchonin wurde zuerst richtig von Regnault analysirt; aber sein richtiges Atomgewicht wurde zuerst von Liebig durch die Analyse des Platindoppelsalzes bestimmt. Es besteht aus:

		Atome.	Procente.			
Kohlenstoff	—	20	77,957			
Wasserstoff	—	24	7,771	Ammoniak	—	11,026
Stickstoff	—	2	9,083	Paarling	—	88,974
Sauerstoff	—	1	5,189			

Atomgewicht = 1927,22. $NH^3 + C^{20}H^{18}O =$ *cin* Ak. Es unterscheidet sich also vom Chinin dadurch, dass der Paarling in dem letzteren 1 Atom Sauerstoff mehr enthält. Das krystallisirte Cinchonin enthält kein Wasser.

Die *Cinchoninsalze* zeichnen sich durch einen sehr bitteren, dem der Chininsalze nicht unähnlichen Geschmack aus. Es giebt sowohl völlig neutrale, als basische Salze. Sie werden, wie die Chininsalze, von oxalsauren, tartrylsauren und gallussauren Salzen, so wie von Galläpfelinfusion gefällt. Die Cinchoninsalze sind im Allgemeinen den Chininsalzen im Geschmack und im Ansehen so ähnlich, dass es schwierig ist, sie zu unterscheiden. Setzt man aber zu ihrer Auflösung Tartrylsäure und dann zweifach kohlensaures Kali, so schlägt sich die Base nieder, wenn das Salz ein Cinchoninsalz ist; im anderen Falle bleibt die Lösung klar.

Cinchonin-Chlorammonium (salzsaures Cinchonin). a) *Basisches*, *cin* Am Gl + *cin* Ak, schiefst in glänzenden, geschobenen, platten, durchsichtigen, vierseitigen Prismen an, welche vierseitig zugespitzt sind, oder in glänzenden, sich dendritisch verzweigenden Nadeln. Es schmilzt noch unter + 100°, ist im Wasser und Alkohol leicht, im Aether schwer löslich. b) *Neutrales* ist noch nicht untersucht und beschrieben worden.

Cinchoninammonium-Quecksilberchlorid fällt beim Vermischen beider Salze nieder. Er ist unlöslich in Wasser und leicht schmelzbar.

Cinchoninammonium - Platinchlorid, *cin* Am Gl + Pt Gl^2, schlägt sich mit blassgelber Farbe nieder, wenn man die Lösungen beider Salze vermischt. Es löst sich in 500 Theilen siedenden Wassers und beim Erkalten scheidet sich aus der

Lösung die Hälfte des Aufgelösten wieder ab. Es enthält 27,37 Proc. Platin.

Cinchonin-Jodammonium, basisches, ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber sehr leicht löslich in siedendem, woraus es beim Erkalten in perlmutterglänzenden Nadeln wieder anschiefst, welche 2 At. oder 3,90 Proc. Wasser enthalten.

Cinchoninjodammonium - Quecksilberchlorid schlägt sich beim Vermischen der Lösungen von beiden Salzen nieder.

Cinchoninjodammonium-Quecksilbercyanid bildet auf ähnliche Weise einen weifsen Niederschlag.

Cinchoninammonium-Bijodür ist vollkommen der Chinin-Verbindung ähnlich.

Cinchonin-Rhodanammonium fällt in kleinen, weifsen Krystallflittern nieder, wenn man die Lösung eines Cinchoninsalzes mit einer Lösung von Rhodankalium vermischt.

Schwefelsaures Cinchoninammoniumoxyd: a) *Basisches*, $cin\,\dot{A}m\,\dddot{S} + cin\,Ak$ bildet Prismen mit rhombischer Basis und zweiflächiger Zuspitzung oder gerade angesetzter Endfläche, oder zuweilen unregelmäfsige, glänzende Blätter. Es enthält 2 At. oder 4,8 Proc. Krystallwasser. Es ist in Wasser schwer auflöslich, wovon es, bei gewöhnlicher Temperatur, 54 Thle. bedarf. Es braucht $6\frac{1}{2}$ Thl. Spiritus von 0,85 und $11\frac{1}{2}$ Thl. wasserfreien Alkohols. In Aether ist es unauflöslich. Ueber + 100° erhitzt, schmilzt es wie Wachs. Es enthält 2 At. oder 4,74 Proc. Wasser. b) *Neutrales* $cin\,\dot{A}m\,\dddot{S}$, ist in Wasser sehr leicht auflöslich, und schiefst beim Erkalten einer concentrirten Auflösung in grofsen regelmäfsigen Krystallen an, deren Form ein Octaëder mit rhombischer Basis ist, die man aber gewöhnlich nur segmentförmig angeschossen erhält. Sie lassen sich leicht parallel mit der gröfseren Achse spalten, und die Spaltungsfläche ist glatt und glänzend. Bei + 14° bedarf dieses Salz nicht mehr als 0,46 seines Gewichts Wassers zur Auflösung. Es wird von 0,9 Alkohol von 0,85, und von gleichen Theilen wasserfreien Alkohols aufgelöst; aber in Aether ist es unauflöslich. In trockener Luft wird es unklar, und mit Hülfe von Wärme verwittert es, wobei es 4 At. oder 15 Proc. Wasser verliert. Diese Salze werden, wie die Chininsalze, beim Erhitzen phosphorescirend.

Dithionsaures Cinchoninammoniumoxyd erhält man auf gleiche Weise, wie das entsprechende Chininsalz, dem es ähnlich ist.

Salpetersaures Chininammoniumoxyd verhält sich ganz so wie das Chininsalz; lässt man die abgeschiedenen ölartigen Tropfen unter Wasser anschiefsen, so bilden sie rectanguläre, auf die Basis schief aufgesetzte Prismen, woran zwei entsprechende Flächen perlmutterglänzend sind. Es hat Durchgänge, nach denen es sich leicht parallel mit diesen Flächen spalten lässt. Es ist das basische Salz und enthält 2 At. oder 4,57 Proc. Wasser.

Phosphorsaures Cinchoninammoniumoxyd verhält sich ähnlich dem salpetersauren. Im Wasser ist es sehr leicht auflöslich.

Chlorsaures Cinchoninammoniumoxyd krystallisirt in Büscheln von weifsen, glänzenden Nadeln. Verpufft beim Erhitzen.

Jodsaures Cinchoninammoniumoxyd bildet Gruppen von amianthähnlichen, weifsen Nadeln.

Arseniksaures Cinchoninammoniumoxyd ist in Wasser leicht auflöslich und schwer krystallisirt zu bekommen.

Kohlensaures Cinchoninammoniumoxyd wird durch kohlensaures Alkali niedergeschlagen; reines Cinchonin zieht aus der Luft Kohlensäure an.

Krokonsaures Cinchoninammoniumoxyd schiefst in gelben Krystallen an.

Oxalsaures Cinchoninammoniumoxyd fällt als ein weifses Pulver nieder. Von kochendem Wasser, von kochendem Alkohol und von überschüssiger Oxalsäure wird es aufgelöst.

Formylsaures Cinchoninammoniumoxyd ist sehr leicht löslich. Eine syrupdicke Lösung erstarrt zu einer Masse von seideglänzenden Nadeln.

Acetylsaures Cinchoninammoniumoxyd bildet, wenn die Säure mit der Base gesättigt wird, eine saure Flüssigkeit, aus welcher beim Abdampfen ein körniges oder schuppiges basisches Salz anschiefst. Beim freiwilligen Verdampfen erhält man eine gummiähnliche Masse, welche das neutrale Salz ist.

Tartrylsaures Cinchoninammoniumoxyd verhält sich dem Chininsalze ähnlich, aber es wird nicht durch Kali gefällt.

Gallusgerbsaures Cinchoninammoniumoxyd ist ein weifser in kaltem Wasser unauflöslicher Niederschlag. Eine Lösung von Cinchonin in kaltem Wasser, welche nur eine Spur davon enthält, wird jedoch nicht durch Gallusgerbsäure gefällt.

Gallussaures Cinchonin wird aus einer kalten Auflösung

niedergeschlagen. Von kochendheifsem Wasser wird es aufgelöst, welches beim Erkalten opalisirt, und dann körnige, durchscheinende Krystalle absetzt.

Chinasaures Cinchonin. Aus der syrupdicken Auflösung schiefst es nach einigen Tagen in seideglänzenden Prismen an. In Wasser ist es sehr löslich; bei + 15° bedarf es davon nur die Hälfte seines Gewichts. Es enthält, nach Baup, 1 At. Krystallwasser. Aus der, in der Wärme gesättigten Lösung desselben in Alkohol schiefst beim Erkalten ein glänzendes Salz in kurzen, platten, vier- und sechsseitigen, an den Enden schief abgestumpften Prismen an, welche alkalisch reagiren und eine basische Verbindung sind. Die Mutterlauge ist dagegen sauer. Das basische Salz wird leicht vom Wasser aufgelöst, aber aus dieser Lösung krystallisirt bald eine Portion Cinchonin. Die Krystalle dieses Salzes werden allmälig, wiewohl langsam, undurchscheinend.

Pikrinsalpetersaures Cinchoninammoniumoxyd ist dem Chininsalz sehr ähnlich.

Die *Verwandlungen des Cinchonins* sind im Allgemeinen denen des Chinins analog, da der Paarling dieselbe Kohlenwasserstoffverbindung enthält. Es verdient untersucht zu werden, ob es nicht möglich wäre, durch einen Oxydationsprocess das Cinchonin in Chinin zu verwandeln, was in technischer Hinsicht wichtig sein würde, da das Chinin einen höheren Werth und eine ausgedehntere Anwendung hat, als das Cinchonin.

1. Durch *Chlor* und *Brom*. Leitet man Chlorgas in eine Lösung von einem Cinchoninsalze oder vermischt man diese mit Bromwasser in kleinen Portionen nach einander, so werden, nach Laurent's Versuchen, durch das Chlor 2 Aequivalente Wasserstoff und durch das Brom nur 1 Aequivalent davon ausgewechselt, während ein Salz von einer neuen Basis gebildet wird, welches sich niederschlägt, weil es in Wasser sehr schwerlöslich ist. Aus diesem Salz kann die auf diese Weise veränderte Base durch Alkali abgeschieden werden. Dieses Verhalten scheint darzulegen, dass der Paarling von einem Oxyd ausgemacht wird, selbst wiederum gepaart mit einem Kohlenwasserstoff, welcher sich durch Salzbilder in ein Chlorür oder Bromür von einem Radicale mit einer geringeren Anzahl von Wasserstoffatomen verwandeln lässt, und seinen Platz in der Verbindung behält. Die durch Chlor gebildete Base

kann nach der Anzahl von aufgenommenen Chlor-Aequivalenten *Bichlorcinchonin* genannt werden, und die mit Brom *Bromcinchonin.* Diese Basen sind nur erst flüchtig studirt worden. Sie reagiren auf Lackmus alkalisch, krystallisiren in Nadeln, bilden Salze mit Säuren, deren Form der der Salze von unverändertem Cinchonin ähnlich sein soll, die aber in Wasser viel schwerer auflöslich sind. Mit Platinchlorid bilden sie Doppelsalze.

Setzt man die Einwirkung des Chlors noch weiter als bis zur Bildung dieses Salzes fort, so entstehen dieselben Producte, welche schon beim Chinin angeführt worden sind.

2. Mit *Schwefelsäure.* a) *Concentrirte Schwefelsäure* verhält sich zu Cinchonin ganz so, wie zu Chinin.

b) Mit *verdünnter Schwefelsäure* und *Bleisuperoxyd* wird nach der beim Chinin angeführten Behandlungsweise, wie E. Marchand gefunden hat, ein violetter Körper gebildet, welchen er *Cinchonëtin* nennt. Dasselbe ist amorph, tief violett in Masse und rothgelb im Durchsehen einer dünnen Schicht. Es schmeckt bitter, zerfliefst in der Luft, schmilzt beim Erhitzen, giebt weifse Dämpfe, die nicht amoniakalisch riechen, sich entzünden und mit rufsender Flamme verbrennen, indem eine Kohle zurückbleibt, welche schwierig zu Asche verbrennt. Es löst sich in Wasser mit rother Farbe, so wie auch in Alkohol, aber es ist unlöslich in Aether. Schwefelsäure löst es mit rother Farbe unverändert auf und Wasser schlägt es daraus nicht wieder nieder, aber die dadurch verdünnte Lösung ist gelb. Chlor bleicht die Lösung in Wasser sogleich. Durch Alkalien wird das Cinchonetin purpurfarbig, aber es wird durch Berührung mit der Luft zersetzt, die Flüssigkeit färbt sich allmälig schmutzig gelb, und Säuren können es aus der Verbindung nicht wieder herstellen.

Die Lösung in Wasser wird durch Bleiessig gefällt und dadurch farblos. Der Niederschlag ist violett, aber er wird in der Luft zersetzt, gleichwie die Verbindung mit Alkali.

3. Durch *trockene Destillation mit Kalihydrat* wird Leukolin gebildet, gleichwie aus Chinin. Dasselbe entsteht auch aus Bichlorcinchonin und aus Bromcinchonin.

Das Cinchonin und seine Salze bringen ähnliche, aber viel schwächere medicinische Wirkungen hervor, wie Chinin und dessen Salze.

Aricin.

Dieses Pflanzenalkali ist von Pelletier und Corriol 1828 bei der Untersuchung derjenigen Chinarinde entdeckt worden, welche den Namen *China de cusco* erhalten hat, und welche auch Arica-Rinde genannt wird, und es wird daraus diese Basis auf ganz gleiche Weise ausgezogen, wie Cinchonin und Chinin aus der Chinarinde. Sie nannten es zuerst *Cusconin*, welchen Namen sie nachher in Aricin umänderten, gebildet nach dem Namen des Absendungshafens Arica. Manzini fand nachher 1842 in der sogenannten China de Jaën, welche von Cinchona ovata erhalten wird, ein Pflanzenalkali, welches er als neu beschrieb und *Cinchovatin* nannte. Aber Winckler zeigte 1843, dass dieses nichts anderes als Aricin war.

Das Aricin hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in weifsen, glänzenden, durchscheinenden Nadeln, ist anfangs ohne Geschmack, entwickelt aber allmälig einen bitteren, wärmenden, herben Geschmack; es wird in der Luft nicht verändert, ist schmelzbar zwischen + 180° und + 190°, ohne sein Gewicht zu vermindern, und erstarrt dann amorph, ist nicht flüchtig, sondern wird durch Hitze zersetzt, ist unlöslich im Wasser, wird von Alkohol leichter als Cinchonin gelöst; auch wird es von Aether gelöst, wodurch es sich vom Cinchonin unterscheidet. Es wird auch etwas von kaustischem Amniak aufgelöst, bei dessen Verdunstung es sich wieder in Krystallen abscheidet. Aus der Lösung seiner Salze wird es durch Ammoniak in Flocken gefällt, welche krystallinisch werden, wenn man sie in der Flüssigkeit liegen lässt.

Von concentrirter Salpetersäure wird es grün gefärbt, mit einer sehr verdünnten Säure verbindet es sich aber zu einem Salze. Pelletier hat es folgendermafsen zusammengesetzt gefunden, womit Manzini's Analyse des Chinovatins nahe übereinstimmt.

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	20	70,627
Wasserstoff . .	24	7,040
Stickstoff . . .	2	8,230
Sauerstoff. . .	3	14,103

Atomgewicht = 2127,22. $NH^3 + C^{20}H^{18}O^3$ = *ar*Ak. Hierbei

ist bemerkenswerth, was auch Pelletier wahrnahm, dass die drei nun angeführten Basen aus Chinarinden $C^{20} H^{18}$ im Cinchonin mit 1, im Chinin mit 2 und im Aricin mit 3 At. Sauerstoff verbunden enthalten. Das Aricin scheint, gleichwie das Cinchonin, im krystallisirten Zustande wasserfrei zu sein.

Die *Aricinsalze* schmecken bitter und lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether. Das Aricin hat grofse Neigung, wie die vorhergehenden Basen, basische Salze zu bilden. Sie schmecken bitter, aber nicht sehr ähnlich den Chininsalzen. Aus im Sieden gesättigten Auflösungen werden sie, wenn man diese langsam erkalten lässt, im Allgemeinen krystallisirt erhalten. Es sind nur erst wenige von diesen Salzen untersucht worden.

Aricin-Chlorammonium, ar Am Gl. Wird krystallisirtes Aricin mit mäfsig starker Salzsäure übergossen und damit gut umgerührt, so verwandelt es sich damit, nach meinen Versuchen, in eine zähe gummiähnliche Masse, welche sich mit der Flüssigkeit kneten lässt, ohne sich darin aufzulösen. Uebergiefst man sie mit siedendem Wasser, so löst sich ein guter Theil davon auf, und kocht man das Gemische, so schmilzt das Ungelöste. Beim raschen Erkalten wird die Lösung milchig und setzt das Aufgelöste in weifsen, halbkrystallinischen Flocken ab. Das Geschmolzene erstarrt in der Flüssigkeit milchweifs. Ueberlässt man die mit ein wenig Salzsäure versetzte Lösung der Verdunstung in gelinder Wärme, so schiefst das Salz daraus in sternförmig gruppirten, feinen Nadeln an, welche nach dem Trockenen verwittert aussehen, und durch Druck zu einem Mehl zusammenfallen. Das Salz fängt in trockener Form in der Luft bald an gelb zu werden.

Aricinammonium-Platinchlorid fällt hellgelb nieder, wenn man die Lösungen von beiden Salzen vermischt. Wird die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so löst es sich mit blassgelber Farbe auf und schlägt sich beim Erkalten amorph wieder nieder. Es löst sich in Alkohol und bleibt nach dessen Verdunsten als amorphes Pulver zurück.

Schwefelsaures Aricinammoniumoxyd. a) *Basisches, ar* $\dot{A}m\ddot{\ddot{S}}$ + *ar* Ak, bildet beim Abdunsten zur Trockene eine hornartige, durchscheinende Masse, ohne Krystalle. Eine concentrirte warme Lösung davon erstarrt während der Abkühlung zu einer zitternden Gallerte. Dagegen wird es aus einer in der Wärme

gesättigten Lösung in Alkohol beim Erkalten in Krystallen erhalten. b) *Neutrales, ar*ÅmS̈, krystallisirt in Nadeln und wird nicht gelatinös. Andere Aricinsalze sind noch nicht beschrieben. Auch ist es unbekannt, ob diese Pflanzenbasis in Betreff ihrer medicinischen Wirkungen den vorhergehenden ähnlich ist.

Andere weniger gut studirte Pflanzenalkalien aus verschiedenen Chinarinden.

Paricin.

Aus einer Chinarinde, welche im Droguerichandel unter dem Namen China de Parà vorkommt, hat Winckler ein Pflanzenalkali ausgezogen, welches sich zum Aricin verhält, wie das Chinoidin zum Chinin. Er hat es *Paricin* genannt. Es wird daraus ungefähr nach demselben Verfahren, wie die vorhergehenden, erhalten, aber die ausgefällte Base ist dann mit einem elektronegativen Harz verbunden, von dem sie am besten dadurch befreit wird, dass man sie einige Tage lang mit starkem kaustischem Ammoniak macerirt, welches allmälig das Harz auflöst und das Paricin zurücklässt. Nach dem Auflösen in Säure kann es durch Thierkohle vom Farbstoff befreit und nach dem Filtriren aus der Flüssigkeit durch Alkali niedergeschlagen werden, wobei es in Gestalt einer weifsen Masse niederfällt, die nach dem Trocknen stark elektrisch ist, wenn man sie zu Pulver zerreibt. Das Paricin ist in Wasser wenig löslich, aber leicht löslich in Alkohol, nach dessen Verdunsten es harzähnlich und goldgelb zurückbleibt, selbst wenn die Lösung farblos war. Die Lösung hat einen höchst bitteren Geschmack. Es löst sich auch in Aether auf und bleibt auch nach dessen Verdunsten harzähnlich zurück. Alle Salze davon sind amorph und harzähnlich. Es ist möglich, dass es nichts anderes als ᵇAricin ist.

Pitoyin.

In der, *China Pitoya* genannten, Rinde giebt Peretti an, eine vegetabilische Salzbasis gefunden zu haben, welche er *Pitoyin* nennt. Man bereitet aus der Rinde ein Wasserextract, zieht dieses hierauf mit Alkohol aus, und destillirt den Alkohol

wieder ab. Der Rückstand wird dann in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt, und dieser Niederschlag mit Aether behandelt, welcher ein gerbsaures Salz aus der neuen Basis auszieht. Aus dem in Aether unlöslichen Rückstande zieht kochendes Wasser die neue Basis aus, während eine veränderte Gerbsäure zurückbleibt. Das Pitoyin hat für sich allein keinen bitteren Geschmack, welcher erst zum Vorschein kommt, wenn es mit Säuren verbunden wird. Es schmilzt etwas über $+100^{\circ}$, kann zum Theil unverändert sublimirt werden in feinen Prismen. Seine mit Blutlaugenkohle gehörig entfärbte Verbindung mit Schwefelsäure krystallisirt in fächerförmig divergirenden, farblosen Prismen. Es enthält 96 Proc. Basis und 4 Proc. Schwefelsäure. Das acetylsaure Salz wird nicht krystallisirt erhalten.

Carthagin.

In der Rinde von China Carthagena hat Gruner ein Pflanzenalkali gefunden, welches in feinen Nadeln krystallisirt, in isolirtem Zustande geschmacklos ist, sich in Wasser nicht, aber leicht in Alkohol löst; auch löst es sich in Aether, aber weniger als das Chinin. Es giebt mit Schwefelsäure ein in 4seitigen Prismen krystallisirendes Salz, dessen bitterer Geschmack an Aloë erinnert. 100 Theile dieser Base werden von 14,69 Theilen Schwefelsäure gesättigt; seine Sättigungscapacität ist also viel gröfser, als die von Chinin und Cinchonin. Zufolge anderer Chemiker kommt diese Base in Rücksicht ihrer Krystallformen und anderer Eigenschaften ihrer Salze mit Chinin überein, wovon sie sich nur dadurch unterscheide, dass sie keine Fieber vertreibende Wirkungen besitze, wobei zu bemerken ist, dass die *China de Carthagena* und das schwefelsaure Salz der darin enthaltenen Base selbst ohne Wirkungen sind.

Blanquinin.

In der von Mutis *China blanca* genannten Rinde, die von *Cinchona ovifolia* oder *macrocarpa* abstammt, findet sich, nach Mill, eine Pflanzenbase, welche von ihm *Blanquinin* genannt worden ist, von der wir aber keine spätere Nachricht haben.

Veratrin.

Dieses Pflanzenalkali wurde 1819 von Pelletier und Caventou und zu gleicher Zeit von Meifsner entdeckt. Es findet sich im Samen von *Veratrum Sabadilla* (Sabadillsamen) und in der Wurzel von *Veratrum album* (weifse Nieswurzel). Es ist darin hauptsächlich verbunden mit Gallussäure.

Um das Veratrin darzustellen, verfährt man, nach Vasmer, am besten auf folgende Weise: Die Sabadillsamen werden mit Wasser, welches eine Unze Schwefelsäure auf jedes Pfund Samen enthält, ausgezogen, worauf neues Wasser mit nur der Hälfte von Schwefelsäure angewandt wird. Die filtrirte Flüssigkeit ist weingelb, sie wird genau mit kohlensaurem Alkali gesättigt und bis zur Extractdicke abgedunstet. Die Menge der angewandten Säure bewirkt, dass das Gemisch nicht so schleimig wird, wie es ohnedies geschieht, und dass durch sie der meiste Extractivstoff ungelöst zurückbleibt. Das noch warme Extract wird mit Alkohol übergossen und damit ausgezogen. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, und aus dieser Lösung das Veratrin durch kohlensaures Natron gefällt, welches so lange zugesetzt wird, als noch Fällung entsteht, was noch lange nachher erfolgt, nachdem die Flüssigkeit alkalisch zu reagiren anfängt. Das gefällte Veratrin wird gewaschen, noch einmal in saurem Wasser aufgelöst und wieder gefällt, um es rein zu erhalten. 10 Pfd. Samen geben auf diese Weise 3 bis 4 Drachm. Veratrin. Vasmer giebt an, dass, wenn die Flüssigkeit nicht bis zur Extractdicke abgeraucht werde, bevor daraus das Veratrin gefällt würde, man nur halb so viel davon erhalte. — Nach Couërbe wird das Veratrin auf folgende Weise rein erhalten: Man bereitet aus dem Samen ein Extract mit kochendem Alkohol. Dieses Extract wird in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und die Lösung mit Blutlaugenkohle behandelt, worauf daraus das Veratrin mit Alkali ausgefällt wird. Auf diese Weise giebt 1 Pfd. Samen 72 Gran Veratrin. Aber das so erhaltene Veratrin ist noch nicht rein, sondern es enthält noch ein anderes Pflanzenalkali, das Sabadillin, welches krystallisirt erhalten werden kann, ein Pflanzenalkali, welches nicht krystallisirt, und aufserdem zwei nicht basische Substanzen.

Um das Veratrin hiervon zu befreien, wird es wieder in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und diese Lösung mit Salpetersäure versetzt, so lange dadurch noch ein schwarzer pechähnlicher Niederschlag gebildet wird. Die hierbei gefällte schwarze Substanz ist nicht weiter untersucht worden. Hierbei kann jedoch bemerkt werden, dass der von Couërbe vorgeschlagene Reinigungsprocess vielleicht einen Verwandlungsprocess des Paarlings in dem ursprünglichen Veratrin auf Kosten der Salpetersäure herbeiführt, wodurch neue Pflanzenalkalien hervorgebracht werden, ein Umstand, welcher eine genaue Untersuchung verdient.

Die Lösung wird dann filtrirt, und mit einer sehr verdünnten Kalilauge gefällt, der Niederschlag wohl gewaschen, getrocknet und in wasserfreiem Alkohol aufgelöst. Beim Verdunsten dieser Lösung hinterbleibt eine gelbliche harzähnliche Masse, welche mit Wasser ausgekocht wird, wobei das Veratrin und eine nicht basische Substanz ungelöst zurückbleiben, während die beiden anderen Basen von dem Wasser aufgenommen werden. Das Veratrin wird aus dem ungelösten Rückstande mittelst Aether ausgezogen, welcher nach dem Verdunsten dasselbe als eine beinahe farblose, harzähnliche, harte und spröde Masse hinterlässt.

Das so erhaltene Veratrin hat folgende Eigenschaften: Sein Geschmack ist scharf und brennend, aber nicht bitter. Es ist ohne Geruch, aber sein Staub erregt in der Nase ein heftiges Niesen, welches leicht gefährlich werden kann. Es reagirt alkalisch, schmilzt bei $+ 115^0$ und kann, nach Merck, bei vorsichtig geleiteter Hitze, vollkommen sublimirt werden. Ein solches Veratrin wurde bei Vasmer's und Couërbe's Versuchen erhalten; mit mehreren anderen fremden Substanzen untermischt, schmilzt es bei $+ 50^0$ und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden, gelblichen Masse. Es wird nicht von kaltem Wasser aufgelöst; von kochendem Wasser bedarf es 1000 Theile zur Auflösung. Alkohol löst es, weit weniger aber der Aether, so wie auch unter Beihülfe von Wärme das Terpenthinöl. Nach Merck soll eine Lösung in Aether nach dem Vermischen mit Wasser das Veratrin in einem durchsichtigen Blatt absetzen, und aus einer Lösung in Alkohol soll es bei freiwilliger Verdunstung in mehreren Linien langen, dünnen Prismen mit rhombischer Basis erhalten wer-

den. Diese Krystalle lassen sich, nach Liebig, nicht sublimiren. — Im Allgemeinen kann man sagen, dass die Pflanzenalkalien in der Wurzel von Veratrum album noch zu unvollständig untersucht sind.

Das Veratrin, welches nicht der Behandlung mit Salpetersäure unterworfen wurde, ist von Pelletier und Dumas analysirt worden. Sie fanden darin 66,75 Proc. Kohlenstoff, 8,54 Proc. Wasserstoff, 5,04 Proc. Stickstoff und 19,64 Proc. Sauerstoff, was sie zu $C^{30}H^{48}N^2O^6$ berechnen. Couërbe fand in dem mit Salpetersäure gereinigten Veratrin 71,48 Proc. Kohlenstoff, 7,67 Proc. Wasserstoff, 5,43 Proc. Stickstoff und 16,42 Proc. Sauerstoff, wonach er die Formel $C^{34}H^{43}N^2O^6$ berechnete. Diese beiden Berechnungen der Analysen sind nach älteren Atomgewichten gemacht, und die ungerade Zahl für die Wasserstoffatome in Couërbe's Formel spricht nicht zu ihrem Vortheil. So lange das Atomgewicht nicht durch die Analyse des Platindoppelsalzes bestimmt worden ist, kann das Resultat der Analyse vom Veratrin nicht controlirt werden. Eine genaue Bestimmung der Zusammensetzung dieses Pflanzenalkali's mit Anwendung der verbesserten Methoden, welche wir jetzt haben, ist also von grofser Wichtigkeit.

Die *Veratrinsalze* haben einen scharfen und brennenden Geschmack. In concentrirten Auflösungen können sie so neutral erhalten werden, dass sie das Lackmuspapier nicht röthen; aber durch Verdünnung verlieren sie diese vollständige Neutralität. Diese Salze können nicht krystallisiren, sie trocknen zu gummiähnlichen Massen ein, wenn sie aus mit Salpetersäure nicht behandeltem Veratrin bereitet worden sind; nach der von Couërbe angegebenen Reinigungsmethode wird sowohl das schwefelsaure als auch das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt erhalten.

Veratrin-Chlorammonium schiefst in kurzen Nadeln an, sowohl in Wasser als in Alkohol leicht löslich.

Schwefelsaures Veratrinammoniumoxyd. Verdünnte Schwefelsäure löst das Veratrin erst in der Wärme auf. Während des Abdunstens der Lösung schiefst das Salz in langen, schmalen und dem Anschein nach vierseitigen Nadeln an. Es enthält Krystallwasser, wovon zwei Atome beim Schmelzen fortgehen. Wird Veratrin mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so wird es, nach Vasmer, schön roth, und dieses ist so intensiv,

dass eine Lösung, welche nur $1/_{3000}$ Veratrin enthält, eine Amethystfarbe annimmt, wenn man davon einige Tropfen zu der Säure mischt. Enthält die Flüssigkeit $1/_{500}$ Veratrin, so wird sie dunkelroth. Die Farbe verschwindet beim Verdünnen mit Wasser. Von der Salpetersäure wird das Veratrin zuerst roth und hierauf gelb.

Tartrylsaures Veratrinammoniumoxyd ist leicht löslich in Wasser und wird, nach Oppermann, durch Kali ausgefällt.

Das Veratrin ist in seinen Wirkungen dem Strychnin und Brucin darin ähnlich, dass es in grofsen Gaben Tetanus erzeugt und tödtet. In geringerer Menge bewirkt es verschiedene eigenthümliche Symptome; so bringt es, in die Nase als Pulver eingeathmet oder als aufgelöstes Salz eingesprützt, das heftigste Niesen hervor; im Munde erregt es einen häufigen Speichelfluss, und in den Magen und die Gedärme gebracht, bewirkt es zugleich Erbrechen und Durchfall. Das Veratrin wird in der Heilkunde angewandt, aber nur als äufserliches Mittel, und für diesen Endzweck fabrikmäfsig bereitet.

Sabadillin.

Dieses Pflanzenalkali wurde von Couërbe bei seinen vorhin angeführten Reinigungsversuchen des Veratrins hervorgebracht und beschrieben. Es wird erhalten, wenn das aus der Schwefelsäure (Seite 116) gefällte Veratrin mit Wasser ausgekocht wird, worin es sich auflöst. Die auf diese Weise erhaltene Lösung setzt beim Erkalten Krystalle ab, die eine schwach rosenrothe Farbe haben, die Flüssigkeit enthält nachher wenig mehr davon. Wir kommen weiter unten auf dieselbe zurück. Das Sabadillin bildet sternförmige Krystalle, die aus concentrisch vereinigten, sechsseitigen Prismen zu bestehen scheinen. In reinem Zustande ist es farblos (wie es von dem rothen Farbstoff gereinigt wird, ist nicht angegeben) und hat einen ganz unerträglich scharfen Geschmack. Es schmilzt bei + 200° zu einer braunen harzähnlichen Masse, in höherer Temperatur sich zersetzend. Löslich in kochendheifsem Wasser, woraus es sich beim Erkalten absetzt; jedoch weniger vollständig aus einer Lösung in reinem Wasser, als aus der Lösung, woraus es sich zuerst absetzt. In Alkohol aber sehr leicht löslich,

woraus es aber nie krystallisirt zu erhalten ist. In Aether unlöslich. Reagirt stark alkalisch und giebt mit Säuren krystallisirende Salze. Concentrirte Säuren zersetzen dasselbe. 100 Theile Sabadillin werden von 19 Theilen Schwefelsäure gesättigt. Beim Schmelzen verliert es 9,53 Proc. Wasser.

Couërbe fand bei der Analyse des Sabadillins 64,18 Proc. Kohlenstoff, 6,88 Wasserstoff, 7,95 Stickstoff und 20,99 Sauerstoff, was er zu $C^{20}H^{26}N^{2}O^{5}$ berechnet. Aber diese Zahlen sind eben so wenig zuverlässig, wie die Angaben über die Zusammensetzung des Veratrins.

Eduard Simon giebt an, dass das Sabadillin nichts anderes sei, als eine Verbindung von einem elektronegativen Harz mit Veratrin und mit Natron, in Gestalt eines krystallisirenden Doppelsalzes, und dass, wenn man die Lösung desselben in siedendem Wasser zuerst mit Schwefelsäure und darauf mit Ammoniak im grofsen Ueberschuss versetzt, das Veratrin allein niederfällt. Diese Erklärung ist jedoch nicht wahrscheinlich, indem das Sabadillin auf ein bestimmtes Gewicht Stickstoff bedeutend weniger Wasserstoff und Kohlenstoff enthält, als das Veratrin, was sich, nach Simon's Angaben, umgekehrt verhalten müsste.

Aus der Flüssigkeit, woraus das Sabadillin angeschossen ist, scheiden sich beim weiteren Abdampfen ölartige Tropfen ab, und es bleibt zuletzt eine braune, harzähnliche Substanz zurück; dieser gab Couërbe den unpassenden Namen *Resinigomme,* den er hernach in *Monohydrate de Sabadilline* abänderte. Diese Substanz ist rothbraun, in trockener Form spröde, in Wasser löslich, alkalisch reagirend, scharf schmeckend; sie bildet mit Säuren Salze, die nicht krystallisiren; von Alkali wird sie daraus gefällt. In Alkohol löslich, wenig löslich in Aether. Bei der Analyse wurde sie aus $C^{20}H^{28}N^{2}O^{6}$ zusammengesetzt gefunden, d. h. sie würde die Bestandtheile in derselben Atomzahl wie das geschmolzene Sabadillin enthalten, nur mit Hinzufügung von 1 Atom Wasser, woher der Name *Monohydrat.* Gleichwohl hatte er gefunden, dass sich beim Schmelzen aus diesem sogenannten Monohydrat kein Wasser abscheiden liefs, selbst nicht im luftleeren Raum, und dass die von Säuren damit gebildeten Verbindungen in keiner Weise den von der Base selbst gebildeten Salzen glichen.

Dass dieser Körper eine der anderen Basen in einem unreinen Zustande sein könne, scheint ihm nicht eingefallen zu sein.

Endlich habe ich noch der letzten, aus dem Sabadillsamen ausgezogenen Substanz zu erwähnen, nämlich derjenigen, die nach der Behandlung des unreinen Veratrins mit Wasser und nachher mit Aether zurückblieb. Er giebt ihr den unpassenden Namen Veratrin, indem die französische männliche Endigung sie von Veratrine unterscheiden solle. Es ist ein brauner, harter, harzähnlicher Körper, löslich in Alkohol und Säuren, welche letztere davon nicht neutralisirt werden. Nach einer Analyse, der jede Controle mangelt, und die also ganz werthlos ist, besteht es aus $C^{28}H^{36}N^{2}O^{6}$.

Jervin.

Die Wurzel von Veratrum album enthält noch ein Pflanzenalkali, welches von E. Simon 1837 entdeckt worden ist, der ihm den Namen *Jervin* gegeben hat, abgeleitet von dem spanischen Worte Jerva, welches das Gift aus dieser Wurzel oder Gift im Allgemeinen bedeutet. Seine Abscheidung geschieht auf folgende Weise: das Alkoholextract der Wurzel wird mehrere Male mit einem salzsäurehaltigen Wasser ausgekocht. Die vermischten Lösungen werden mit kohlensaurem Natron, welches frei von Schwefelsäure sein muss, gefällt. Der Niederschlag, welcher ein Gemenge von Veratrin und der neuen Salzbasis ist, wird mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst, mit Kohle entfärbt und darauf der Alkohol, jedoch nicht vollständig abdestillirt, worauf die Masse während des Erkaltens krystallinisch erstarrt. Dann presst man daraus den Alkohol, welcher hauptsächlich Veratrin enthält, befeuchtet den Rückstand wieder mit Spiritus und presst ihn auf's Neue, worauf die neue Basis ziemlich rein ist. Die Alkohollösungen enthalten beide Basen. Auf folgende Weise werden sie leicht von einander getrennt: Die Lösung wird bis zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, worin er sich auflöst, aber beim Erkalten der Lösung fällt daraus das schwefelsaure Salz vom Jervin nieder. Wenn nicht alles dabei aufgelöst wird, so gieſst man die erkaltete Lauge wieder auf das Ungelöste und kocht, so lange auf diese Weise etwas aufzulösen und wieder abzusetzen übrig

ist. Das Veratrinsalz bleibt in der Auflösung zurück. Das gefällte schwefelsaure Salz wird durch Kochen mit kohlensaurem Natron zersetzt, wobei die Base zurückbleibt. Das so erhaltene Jervin wird in siedendem Alkohol aufgelöst und daraus krystallisiren gelassen.

Die Eigenschaften und Zusammensetzung des Jervins sind von Will studirt worden. Das krystallisirte Jervin verliert Wasser beim Erhitzen und schmilzt dann zu einem klaren Liquidum, welches $+190^0$ verträgt, ohne sich zu verändern. Aber bei $+200^0$ fängt es an braun zu werden und sich zu zersetzen. Beim Erhitzen in offener Luft entzündet es sich und verbrennt mit leuchtender rufsender Flamme, und ohne Rückstand. Es ist fast unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol. Aus seiner Lösung in Säuren wird es durch Alkali in Flocken gefällt.

Die Zusammensetzung wurde durch Analysen sowohl des geschmolzenen Jervins als auch des Platindoppelsalzes davon bestimmt:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	60	76,149
Wasserstoff . .	90	9,488
Stickstoff . . .	4	5,915
Sauerstoff . . .	5	8,448

Atomgewicht = 5918,92 . $NH^3 + C^{60}H^{84}N^2O^5$ = *jer*Ak. Das krystallisirte Jervin ist *jer*$\dot{A}$m + 3$\dot{H}$, hat 6368,84 Atomgewicht und verliert im Schmelzen 4 At. oder 7,065 Proc. Wasser.

Die *Jervinsalze* sind wenig untersucht. Sie sind dadurch kenntlich, dass die Salze, welche Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure mit Jervin bilden, sogleich niedergeschlagen werden, wenn man ein aufgelöstes Jervinsalz mit einer von diesen Säuren vermischt. Sie sind dagegen in Alkohol löslich. Mit Acetylsäure bildet das Jervin ein leicht lösliches Salz und aus dessen Lösung fällt Platinchlorid ein Doppelsalz in gelben Flocken aus, welches sich ohne Veränderung auswaschen lässt und welches 14,50 Proc. Platin enthält.

Ob das Jervin, gleichwie das Veratrin, giftige und heftige Wirkungen ausübt, ist nicht untersucht.

Colchicin.

Dieses Pflanzenalkali wurde von Pelletier und Caventou 1819 in Colchicum autumnale entdeckt, aber sie hielten es für Veratrin. Geiger und Hess zeigten dann 1833, dass es ein eigenthümliches Pflanzenalkali ist.

Man bereitet es, nach Geiger's Vorschrift, aus dem Samen dieser Pflanze, indem man diesen zu Pulver zerstöfst, in der Wärme mit einem Gemische von Alkohol und Schwefelsäure auszieht, und hierauf die saure Flüssigkeit, zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure, mit Kalkhydrat versetzt; dann filtrirt man die Flüssigkeit, scheidet daraus den Ueberschuss von Kalkerde mit ganz wenig Schwefelsäure und destillirt davon den Alkohol wieder ab. Der Rückstand wird mit kohlensaurem Kali im Ueberschuss vermischt, das Magma auf ein vielfach doppeltes Filtrum gelegt, zwischen neuem Filtrirpapier gepresst, getrocknet, mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, die erhaltene Lösung mit Blutlaugenkohle entfärbt und in sehr gelinder Wärme verdunstet. Ist das Colchicin noch nicht farblos, so muss es auf's Neue in wasserfreiem Alkohol gelöst und mit Blutlaugenkohle behandelt werden, oder man löst es in verdünnter Schwefelsäure, fällt es daraus mit Kalkhydrat im Ueberschuss, und zieht es dann mit Aether aus. Die Lösung des farblosen Colchicins in Alkohol wird, mit ein wenig Wasser versetzt, der freiwilligen Verdunstung überlassen, während der es anschiefst. Das Colchicin ist dabei so löslich in Wasser, dass man vermeiden muss, es aus einer Lösung in Wasser mittelst Alkali zu fällen, weil es bei Anwendung von viel Wasser in der Flüssigkeit aufgelöst zurückbleibt.

Nach einer gleichen Operationsmethode kann man das Colchicin sowohl aus den frischen Blumen, wie auch aus den im Juli ausgegrabenen frischen Wurzeln ausziehen.

Das so erhaltene Colchicin hat folgende Eigenschaften: Es schiefst aus der mit Wasser vermischten Lösung in Alkohol in farblosen Prismen und Nadeln an. Wird seine Lösung in Alkohol oder Aether verdunstet, so hinterbleibt es als eine durchscheinende firnissartige Substanz. Es schmeckt bitter und scharf, aber nicht, wie Veratrin, brennend. Es ist ohne Geruch und bewirkt kein Niesen. Seine alkalische Reaction ist

nicht stark, doch stellt es die blaue Farbe auf geröthetem Lackmuspapier wieder her. Bei gelinder Erhitzung schmilzt es, kann nicht verflüchtigt werden, verbrennt mit klarer Flamme und lässt dabei Kohle zurück, welche schwer in Asche verwandelt wird. Im Wasser ist es ziemlich leicht löslich, wodurch es sich bestimmt vom Veratrin unterscheidet. Es wird leicht von Alkohol und Aether aufgelöst. Seine Lösung in Wasser wird durch Jodtinktur kermesbraun getrübt, von Platinchlorid gelb und von Galläpfelinfusion weifs gefällt. Im Uebrigen bringt das Colchicin folgende Reactionen hervor: Concentrirte Schwefelsäure färbt es gelbbraun, concentrirte Salpetersäure dunkelviolett oder blau, welche Farbe schnell in's Olivengrüne und Gelbe übergeht. Die Zusammensetzung des Colchicins ist nicht untersucht worden. Sein Atom scheint ziemlich leicht zu sein.

Das Colchicin giebt mit den Säuren neutrale Salze, welche bitter und scharf schmecken. Einige derselben, wie z. B. das schwefelsaure Salz, werden krystallisirt erhalten. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Die Lösung derselben verhält sich zur Jodtinktur und Galläpfelinfusion, wie die Lösung der Base in Wasser, Platinchlorid aber wird von den Salzen nicht gefällt. Verdünnte Lösungen der Colchicinsalze werden gar nicht durch die Alkalien gefällt.

Das Colchicin und seine Salze bringen in geringer Dosis Erbrechen und Purgiren hervor, und wirken in gröfserer Dosis giftig. Es zeigt gegen gewisse Gichtkrankheiten eine ausgezeichnete Wirksamkeit, woraus sich der Gebrauch von *Colchicum autumnale* gegen diese Krankheit herleitet.

Delphinin.

Dasselbe wurde 1820 von Lassaigne und Feneulle in Frankreich und von Brandes in Deutschland entdeckt. Es findet sich als äpfelsaures Salz in dem Samen von *Delphinium Staphisagria* (Stephanskörner).

Das Delphinin erhält man ganz leicht aus diesen Samen, indem man sie mit Wasser digerirt, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, die saure Flüssigkeit darauf mit Alkali oder Magnesia fällt, und den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Alkohol kocht, welcher das Delphinin auszieht. Es

kann vollkommen von fremden färbenden Stoffen befreit werden, wenn es als Salz mit Blutlaugenkohle gekocht, und dann mit kaustischem Ammoniak ausgefällt wird, wobei es, ähnlich der frisch gefällten Thonerde, gelatinös niederfällt. Durch Abdampfen aus seiner Auflösung in Alkohol erhalten, hat es das Ansehen eines krystallinischen Pulvers, welches beim Trockenen undurchsichtig wird. Nach dem Trockenen des gelatinösen Niederschlags bildet es ein weifses Pulver von unangenehmem, bitterem Geschmack, reagirt auf geröthetes Lackmuspapier schwach alkalisch, schmilzt ganz leicht wie Wachs, und bildet nach dem Erstarren eine harzähnliche Masse. Mit Wasser soll es in geringem Grade verflüchtigt werden können, denn Brandes fand es in dem über Stephanskörnern destillirten Wasser. Es ist in Wasser fast unauflöslich, welches jedoch den Geschmack davon annimmt; aber in Alkohol und in Aether löst es sich sehr leicht auf. Aus diesen kochendheifs gesättigten Auflösungen schlägt es sich beim Erkalten in Flocken nieder. Es wird sowohl von fetten als flüchtigen Oelen aufgelöst.

Couërbe hat eine andere Bereitungsmethode für diese Pflanzenbase angegeben, und die nach seiner Methode dargestellte Base ist gewiss weniger mit fremden Substanzen verunreinigt, als die auf die vorhergehende Weise dargestellte, und hat wahrscheinlich auch von dieser abweichende Eigenschaften. Die Samen von Delphinium Staphisagria, welche grau oder höchstens bräunlich, nicht schwarz sind, welche letztere nur wenig enthalten, werden zuerst mit kochendem Alkohol extrahirt und das Alkoholextract, nachdem man den Alkohol abdestillirt hat, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt; die filtrirte saure Lösung wird mit Alkali gefällt, der Niederschlag nach dem Trockenen in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung mit Blutlaugenkohle behandelt, filtrirt und abgedampft, worauf das Delphinin in dem Zustande von Reinheit zurückbleibt, worin man es gewöhnlich im Handel findet 1 franz. Pfund Samen giebt 55 bis 60 Gran von solchem Delphinin. Es wird in mit etwas Schwefelsäure versetztem Wasser aufgelöst, filtrirt und tropfenweise mit Salpetersäure versetzt, welche daraus eine dunkelbraune oder röthliche, zuweilen auch schwarze Substanz niederschlägt, wobei die Farbe der Auflösung gröfstentheils verschwindet. Nach 24 Stunden ist der Niederschlag auf dem Boden des Gefäfses zusammen-

gegangen, und die klare Flüssigkeit kann abgegossen werden. Sie wird mit einer verdünnten Kalilösung gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, getrocknet, in wasserfreiem Alkohol gelöst, filtrirt und abgedampft, worauf eine harzähnliche, schwach gelbliche, stark alkalische Masse zurückbleibt, die, im Fall ihr noch etwas Salpeter anhängen könnte, mit etwas Wasser abgespült wird. Das so erhaltene Delphinin, worüber dieselbe Bemerkung gilt, welche ich beim Veratrin über die Anwendung der Salpetersäure als Reinigungsmittel anführte, ist gleichwohl ein Gemenge von zwei verschiedenen Körpern, die durch Aether von einander getrennt werden können. Dieser löst das eigentliche Delphinin auf, und lässt eine andere Substanz zurück, die Couërbe *Staphisain* nennt.

Das auf diese Weise dargestellte Delphinin ist schwach gelblich, harzähnlich, aber sein Pulver ist fast weifs. Es schmeckt äufserst brennend und hinterlässt im Schlunde lange einen Nachgeschmack. Es kann nicht krystallisirt erhalten werden, Schmilzt bei + 120°; bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Von Chlor wird es nicht bei gewöhnlicher Lufttemperatur angegriffen; aber bei + 150° ungefähr wird es zersetzt, indem es zuerst grün und dann dunkelbraun wird, während sich zugleich Salzsäure entwickelt. Bei den durch Chlor hervorgebrachten weiteren Veränderungen soll sich blofs der Wasserstoffgehalt ändern, die relativen Quantitäten des Kohlenstoffs und Stickstoffs aber unverändert bleiben. Die braune Masse enthält dreierlei Substanzen, in denen allen das Verhältniss vom Stickstoff und Kohlenstoff dasselbe ist (indem sie nämlich 1 Volumen Stickgas gegen 15 Volumen Kohlensäuregas geben).

Couërbe analysirte das nach seiner Methode gereinigte Delphinin und fand es aus 76,69 Proc. Kohlenstoff, 8,89 Wasserstoff, 5,93 Stickstoff und 7,49 Sauerstoff zusammengesetzt (nach älteren Atomgewichten), wonach er die Formel $C^{27}H^{38}N^{2}O^{2}$ berechnete, der zufolge das Atomgewicht nach berichtigten Atomgewichten der Grundstoffe = 2640,42 sein würde. Er fand ferner, dass 27,1 Theil Delphinin 4,8 Thle. Salzsäuregas absorbirten, welches ein Atomgewicht von 2575 ausweist. Aber es ist sehr ungewifs, ob sich dieses dem richtigen Verhältnisse nähert.

Mit den Säuren bildet das Delphinin neutrale Salze, die einen bitteren und scharfen Geschmack haben, indessen nicht

so untersucht sind, dass sich darüber im Einzelnen etwas sagen liefse. Feneulle giebt an, dass das Delphinin sowohl saure, als neutrale und selbst auch basische Salze bilde. So fand er mit Schwefelsäure ein neutrales Salz, worin 100 Thle. Delphinin von 3,116 Thle. Schwefelsäure gesättigt werden, und ein anderes basisches, worin es nur halb so viel aufnahm. *Schwefelsaures* und *acetylsaures Delphininammoniumoxyd* bilden nach dem Abdampfen ein hartes, durchscheinendes Gummi. *Salpetersaures Delphininammoniumoxyd* wird beim Abdampfen gelb und giebt eine zerfliefsliche Salzmasse. *Oxalsaures Delphininammoniumoxyd* bildet weifse Blättchen. *Delphinin-Chlorammonium* ist ebenfalls deliquescent.

Das *Staphisain* ist ein fester, nicht krystallisirter, schwach gelb gefärbter, erst bei +200° schmelzender Körper. Es ist fast unlöslich in Wasser, welches einige Tausendtheile davon aufnimmt und dadurch einen scharfen Geschmack bekommt. Ob es alkalisch reagire, ist nicht angegeben; es ist löslich in Säuren, die aber nicht davon neutralisirt werden. Warme Salpetersäure verwandelt dasselbe in einen bitteren, sauren, harzartigen Körper. Chlor verändert seine Zusammensetzung bei +150°, und zerstört seinen scharfen Geschmack.

Emetin.

Dieses Pflanzenalkali wurde 1817 von Pelletier und Magendie in der Ipecacuanha-Wurzel entdeckt. Das Emetin findet sich in den verschiedenen Arten von Wurzeln, die im Drogueriehandel unter dem Namen Ipecacuanha vorkommen, und die von *Cephaëlis emetica, callicocca, ipecacuanha* und *Viola emetica* abstammen.

Das Emetin wird, nach Pelletier's Vorschrift, auf folgende Art ausgezogen: Die Wurzel wird gepulvert, zuerst mit Aether extrahirt, welcher ein riechendes Fett aufnimmt, und hierauf mit kochendem Alkohol. Die letztere Auflösung wird abfiltrirt, mit etwas Wasser vermischt und der Alkohol abdestillirt, worauf der mit etwas mehr Wasser vermischte Rückstand von einem abgesetzten fetten Stoff abfiltrirt, und dann mit gebrannter Magnesia gekocht wird, welche das Emetin ausfällt; nach dem Auswaschen mit etwas abgekühltem Wasser wird aus dem getrockneten Niederschlage das Emetin mit Al-

kohol ausgezogen, welcher nach dem Verdampfen dasselbe noch etwas gefärbt zurücklässt. Es wird in einer Säure aufgelöst, mit Blutlaugenkohle behandelt, filtrirt und niedergeschlagen, wodurch man es rein erhält. Es verdient hierbei erwähnt zu werden, dass, bei Bereitung des Emetins im Grofsen zu pharmaceutischem Behuf, die Waschwasser aufbewahrt und abgedampft werden müssen, weil sie noch eine Portion Emetin enthalten.

Bei dieser Bereitungsart bleibt noch die Verbesserung zu machen übrig, den Aether und Alkohol zur Ausziehung der Wurzel zu entbehren, und dieselbe, wie bei den vorhergehenden Substanzen, mit saurem Wasser zu behandeln. Bei einem von mir angestellten Versuche löste die verdünnte Schwefelsäure Emetin und Stärke auf, welche letztere dabei ihre Kleisterform verliert; das Emetin konnte nachher durch Ammoniak gefällt werden. Indessen habe ich den Versuch nicht in der Art gemacht, dass zu entscheiden war, ob diese Methode der anderen vorzuziehen sei.

Nach Merck reinigt man das Emetin auf die Weise, dass man es in verdünnter Salzsäure bis zur nicht völligen Sättigung auflöst und die Lösung mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid vermischt, wodurch das Emetin in Gestalt eines unlöslichen Doppelsalzes niedergeschlagen wird, welches mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wird. Der Niederschlag wird dann in Alkohol aufgelöst, das Quecksilber aus der Lösung durch Schwefelbarium ausgefällt, die Lösung filtrirt, mit Schwefelsäure bis zur Ausfällung der Baryterde versetzt, wieder filtrirt, mit vielem Wasser verdünnt und die Flüssigkeit bis zur Entfernung des Alkohols verdunstet. Nach dem Erkalten wird dann das Emetin durch Ammoniak gefällt. Man erhält es dann in Gestalt eines rein weifsen Pulvers, welches sich nicht mehr in der Luft färbt. Vielleicht ist diese Bereitungsmethode zu complicirt, da sich das Quecksilber ganz sicher durch Schwefelwasserstoff in Wasser abscheiden lässt, wobei dann eine Lösung von Emetin in Salzsäure erhalten wird, aus der man in gelinder Wärme den überschüssigen Schwefelwasserstoff abdunsten lässt.

Das Emetin erhält man, ohne die Fällung mit Quecksilberchlorid anzuwenden, selten vollkommen weifs; es zieht etwas in's Gelbe, und färbt sich noch mehr in Berührung mit der

Luft. Es stellt die blaue Farbe auf geröthetem Lackmuspapier wieder her. Es hat einen sehr schwachen bitteren Geschmack und keinen Geruch. In kaltem Wasser ist es schwer auflöslich, auflöslicher in warmem. Es ist ausgezeichnet leicht schmelzbar, und wird schon bei einer noch nicht ganz bis $+50^0$ gehenden Temperatur flüssig. In Alkohol ist es sehr leicht auflöslich, nach dessen Verdunstung es harzähnlich zurückbleibt, in Aether und in Oelen aber fast ganz unauflöslich. Es sättigt die Säuren, wiewohl seine Salze noch schwach sauer reagiren. Keines seiner Salze wird krystallisirt erhalten, sondern sie geben beim Abdampfen gummiähnliche Massen, in welchen man jedoch bisweilen Spuren von Krystallisation bemerkt. Von concentrirter Salpetersäure wird es zuerst in einen gelben, harzartigen, bitteren Stoff, und hierauf in Oxalsäure zersetzt; aber mit verdünnter Säure giebt es ein Salz. Mit Oxalsäure und Weinsäure bildet es auflösliche Salze, aber Gallussäure und Galläpfelinfusion fällen dasselbe mit weifser Farbe. Seine auflöslichen Salze werden nicht durch basisch acetylsaures Bleioxyd niedergeschlagen, zum Beweis, dass das Emetin nicht von dem im Bleiessig überschüssigen Bleioxyd ausgefällt werden kann.

Die Zusammensetzung des Emetins ist von Pelletier und Dumas bestimmt worden; der Versuch wurde mit Emetin aus der Wurzel von *Cephaëlis emetica* angestellt. Es besteht: aus Kohlenstoff 64,57, Wasserstoff 7,77, Stickstoff 4,30 und Sauerstoff 22,95; woraus sie die Formel $C^{30}H^{48}N^2O^8$ berechneten. Dies hat nicht controlirt werden können, da bis jetzt die Sättigungscapacität des Emetins nicht untersucht werden konnte.

Die *Emetinsalze* sind so gut wie nicht untersucht. Liebig giebt an, dass das Emetin saure Salze giebt, welche krystallisiren. Sie werden durch Gallusgerbsäure, Kaliumbijodür und Rhodankalium gefällt, und geben mit den Chloriden von Quecksilber, Platin und Gold schwer lösliche Doppelsalze. Aber diese Doppelsalze sind weder genau beschrieben noch analysirt worden. Man kann sagen, dass das Studium des Emetins noch ungeschehen sei.

Das Emetin hat seinen Namen vom griechischen ἐμέω, ich erbreche, weil es in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen besitzt, innerlich genommen, Erbrechen zu erregen, wozu bisweilen $1/_{16}$ Gran schon hinreichend ist. Die brechenerre-

gende Kraft der Ipecacuanha beruht also gänzlich auf dieser Salzbasis. Wahrscheinlich wird das Emetin künftig als Salz statt der Wurzel allgemein angewendet, da die Emetinsalze viel leichter zu nehmen sind, und man damit den Grad von Wirkung, welchen man erhalten will, viel mehr in der Gewalt hat. In Frankreich hat man schon damit angefangen, indem im Codex medicamentarius, unter dem Namen *Emetina*, eine zerfliefsliche Substanz aufgenommen ist, welche dadurch gewonnen wird, dass das zuvor erwähnte Alkohol-Extract der Brechwurzel mit Wasser ausgezogen, und, nach Sättigung der freien Säure mit etwas kohlensaurer Talkerde (*Magnesia alba*), filtrirt und zur Trockne abgedampft wird. Die Franzosen nennen dieses emetinhaltige Extract *gefärbtes Emetin* (*Emétine colorée*).

Violin.

Obgleich dargethan worden ist, dass verschiedene Species von *Viola* Emetin enthalten, so glaubt doch Boullay, dass in der *Viola odorata* eine besondere Pflanzenbase enthalten sei, die mit dem Emetin viele Aehnlichkeit habe, und welche er *Violin* genannt hat. Um sie zu erhalten, behandelt man das Alkoholextract der Pflanze mit Aether, um daraus Fett und Chlorophyll aufzulösen; den Rückstand kocht man dann mit verdünnter Schwefelsäure aus, und praecipitirt die Auflösung mit Bleioxydhydrat. Der Niederschlag, welcher schwefelsaures Bleioxyd und Violin enthält, wird getrocknet und mit Alkohol behandelt, worauf diese Alkohollösung nach dem Verdunsten das Violin als ein blassgelbes Pulver zurücklässt, was man ein wenig stark mit Alkohol abwäscht, um es von färbender Materie zu befreien. Boullay giebt an, dass das Violin sich von Emetin dadurch unterscheide, dass es das geröthete Lackmuspapier grün färbe, anstatt es zu bläuen, dass es sich leichter in Wasser auflöse, und weniger leicht in Alkohol, als Emetin. Aether und Oele lösen es nicht auf. Durch Galläpfelinfusion wird es gefällt. Es bewirkt, wie Emetin, Erbrechen. Es ist sehr möglich, dass man bei einer neuen Untersuchung finden wird, dass das Violin nur Emetin ist. Ferner glaubt Brandes, aus Chiococca racemosa ein eigenes Pflanzenalkali ausgezogen zu haben, welches einige Aehnlichkeit mit Emetin besitze. Inzwischen hat v. Santen darzule-

gen gesucht, dass dasselbe nur Emetin sei. Aber so lange man die Eigenschaften und Zusammensetzung des Emetins nicht besser kennt, als bis jetzt, lassen sich keine zuverlässige Vergleichungen anstellen.

Solanin.

Das Solanin wurde 1821 von Desfosses in den Beeren vom schwarzen Nachtschatten (*Solanum nigrum*) entdeckt. Man hat es nachher auch in den Beeren von *Solanum verbascifolium,* in den Stengeln, Blättern und Beeren von *Solanum Dulcamara,* und selbst auch von *tuberosum* (Kartoffeln) gefunden. Man erhält es, wenn der ausgepresste Saft der reifen Beeren filtrirt und mit kaustischem Ammoniak gefällt wird. Aus unreifen Beeren erhält man es wohl auch, es ist aber dann durch den schwer abscheidbaren, grünen Farbstoff verunreinigt. Der Niederschlag, welcher graulich ist, wird wohl gewaschen und getrocknet, und darauf in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus sich das Solanin beim langsamen Abdampfen als ein weifses Pulver absetzt, das etwas perlmutterartiges in seinem Ansehen hat.

Nach Henry wird es aus den pulverisirten Stengeln von *Solanum Dulcamara* auf die Weise erhalten, dass das Pulver mit Alkohol von 0,865 specif. Gewicht, dem man $1/_{34}$ seines Gewichts Schwefelsäure beigemischt hat, ausgezogen wird. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Kalkhydrat übersättigt, filtrirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, und das, was Wasser ungelöst zurücklässt, wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, worauf das Solanin daraus mit Alkali als eine gelatinöse Substanz ausgefällt wird, die man mit kaltem Wasser auswäscht, in Alkohol löst, mit Blutlaugenkohle entfärbt, wenn es nöthig ist, und dann verdunsten lässt.

Otto hat gezeigt, dass die Keime, welche zu Ende des Winters und im Frühjahr aus Kartoffeln in Kellern, worin sie aufbewahrt werden, hervorschiefsen, viel Solanin enthalten und das am wenigsten kostbare Material sind, um dieses Pflanzenalkali daraus zu bereiten, weil diese Keime in Menge erhalten werden können und zu nichts anderem anwendbar sind. Es wird daraus, nach Wackenroder, auf folgende Weise berei-

9*

tet: Sie werden zerschnitten und in 3 bis 4 oder mehrere Theile getheilt. Dann legt man einen Theil nach dem anderen in eine Porcellanschale und giefst Wasser darauf, welches mit Schwefelsäure ziemlich stark sauer gemacht worden ist, und welches gerade so hoch darauf steht, wie die zerschnittenen Keime reichen. Baumann hat in dieser Bereitungsmethode die Verbesserung gemacht, dass er Salzsäure anwendet, anstatt der Schwefelsäure, deren Vortheil sich im Folgenden zeigen wird. Damit die Keime keinen zu grofsen Raum einnehmen, legt man auf sie einige reine Kieselsteine oder Bleigewichte. Nach 12- bis 18stündiger kalter Maceration wird die Flüssigkeit abgegossen und die Keime mit der Hand ausgedrückt. Die Flüssigkeit giefst man dann auf den zweiten Theil der Keime und fährt damit so fort, bis alle Theile der Reihe nach auf diese Weise behandelt worden sind. Die zuletzt abgegossene Flüssigkeit hat gewöhnlich eine etwas bräunliche Farbe; man lässt sie einige Tage lang stehen, damit sie sich klärt, und filtrirt sie dann durch Leinwand, auf die man zuletzt auch den Absatz zum Abtropfen bringt.

Die klare Flüssigkeit vermischt man mit kleinen Portionen Kalkhydrat nach einander und rührt sie damit gut durch, bis sie zuletzt anfängt alkalisch zu reagiren. Hat man nun Schwefelsäure angewandt, so bekommt man ihren ganzen Gehalt in Gyps verwandelt, wovon der gröfste Theil mit dem Kalk und Solanin ausgefällt zurückbleibt, wodurch eine unnöthig voluminöse Masse zur weiteren Behandlung erhalten wird. Dies findet nicht statt, wenn man Salzsäure anwandte. Sie färbt sich dabei in Folge einer Portion von aufgelöster Gerbsäure blau, welche Farbe bald darauf durch Grün in Braun übergeht. Den Kalkniederschlag lässt man 24 Stunden lang darin liegen, worauf er gewöhnlich einen Stich in's Gelbe hat. Dann bringt man ihn auf ein leinenes Tuch, wäscht ihn aus und trocknet ihn in gelinder Wärme, worauf man ihn mehrere Male nach einander mit 48procentigem Alkohol auskocht, den man siedend und so rasch wie möglich abfiltrirt, wobei es schwierig zu verhindern ist, dass nicht ein Theil von dem Solanin im Filtrum in krystallinischen Flittern anschiefst. Aus der letzten Abkochung schiefst beim Erkalten nichts an. Die geklärten Alkohollösungen werden bis auf $1/4$ Rückstand abdestillirt, welcher dann beim Erkalten zu einem gelblichen ge-

latinösen Klumpen erstarrt, der dem Opodeldoc ähnlich aussieht, und welcher beim Trocknen hornartig wird. Dieses Solanin beträgt etwas mehr, als das, was sich beim Erkalten aus dem Alkohol krystallinisch niedergeschlagen hat.

Unter diesen Umständen theilt sich das Solanin in zwei isomerische Modificationen, von denen die eine, das [a]*Solanin,* in Krystallen anschiefst, während dagegen die andere, das [b]*Solanin,* amorph, gelatinirend und nach dem Trocknen hornähnlich ist. Dieses wurde zuerst bei dem Solanin aus Kartoffelkeimen beobachtet, und man glaubte eine Zeit lang, dass es von einer Einmengung von einem fremden Körper herrühre, welchen Reuling auf die Weise abscheiden zu können glaubte, dass er das hornartige Solanin in Salzsäure auflöste, die Lösung mit kaustischem Ammoniak im grofsen Ueberschusse fällte und mit kaustischem Ammoniak auswusch. Wackenroder hat hierüber einige Untersuchungen angestellt und zieht daraus das Resultat, dass, wenn auch der gelbe hornartige Theil des Solanins durch die Bereitungsweise mit einem fremden Körper verunreinigt sei, dieser doch nicht die Ursache des amorphen Zustandes sein könne, indem, wenn man den krystallisirenden Theil in siedendem Alkohol bis zur Sättigung auflöse, während des Erkaltens ein Theil wieder krystallinisch anschiefse, aber der in der erkalteten Flüssigkeit zurückgebliebene Theil nach dem Abdestilliren eben so amorph, opodeldocähnlich und nach dem Trocknen hornartig erhalten werde, während dieses amorphe Solanin, wenn man es in Säure auflöse, in der Auflösung durch Kalkhydrat niederschlage und in siedendem Alkohol bis zur Sättigung auflöse, beim Erkalten ebenfalls krystallinisches Solanin liefere. Dabei aber ist zu bemerken, dass ohne die Behandlung mit Salzsäure das hornartige, wenn man es in siedendem Alkohol auflöst, beim Erkalten nichts Krystallinisches giebt. Auf diese Weise kann jedoch nach Belieben das Solanin aus dem einen isomerischen Zustande in den anderen verwandelt werden, und Baumann giebt an, dass sich reines [b]Solanin durch Waschen mit kaustischem Ammoniak in weifse, perlmutterglänzende Blätter von [a]Solanin überführen lasse, die dann leicht vom Filtrum getrennt werden können.

Baumann hat das Solanin nicht allein aus den Stengeln und Blättern der Kartoffeln, sondern auch aus den Kartoffeln

selbst dargestellt, und es sowohl in der Brühe, worin die Kartoffeln gekocht worden waren, als auch in dem, während des Kochens aus der Brühe abgesetzten Bodensatze gefunden. Die Quantität des Solanins belief sich nicht völlig auf ein $^1/_{200000}$. Die grüne Pflanze gab $^1/_{1500}$. Das Meiste, was wir über dieses Pflanzenalkali wissen, ist übrigens das Resultat von Baumann's Untersuchungen.

Das Solanin krystallisirt beim Erkalten seiner im Sieden gesättigten Lösung in Alkohol. Die Krystalle zeigen sich unter einem Mikroskope als platte Prismen, wahrscheinlich ein gerades rhombisches Prisma bildend. Nach dem Niederschlagen mit Alkali aus seinen Salzen ist es flockig und, nachdem es sich angesammelt hat, gelatinös, und wird beim Eintrocknen hornähnlich. Dies ist Solaninhydrat. Wird die hornähnliche Masse nach gelindem Zerreiben unter einem Mikroskope betrachtet, so zeigt sie sich als aus feinen Nadeln bestehend.

Es ist farblos und hat nach dem Trocknen keinen Geruch, aber mit Wasser befeuchtet, nimmt es einen schwachen Geruch an, ähnlich dem von Wasser, worin Kartoffeln gekocht worden sind. Sein Geschmack ist schwach bitter, ekelhaft und es bewirkt im Schlunde ein kratzendes Gefühl, welches lange fortdauert, und wodurch die Salze noch mehr ausgezeichnet werden. Es bläuet geröthetes Lackmuspapier, wirkt nicht auf Curcumapapier, schmilzt leicht zu einem gelblichen Liquidum und giebt ein wenig Wasser. In stärkerer Hitze entzündet es sich und lässt sich dann ohne Rückstand verbrennen. Bei der trockenen Destillation giebt es ein saures Liquidum, ein braunes Brandöl, mit Zurücklassung einer schwarzen glänzenden Kohle. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und fetten Oelen auf. Von Alkohol und fetten Oelen wird es in erhöhter Temperatur aufgelöst, worauf es sich beim Erkalten daraus wieder absetzt.

Das Solanin ist eine ziemlich starke Salzbasis. Es fällt Kupferoxydsalze blauweifs und salpetersaures Quecksilberoxydul weifs. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass diese Fällungen Verbindungen des Salzes mit Solanin sind, welche den Verbindungen dieser Salze mit Ammoniak entsprechen. Es fällt nicht eine Lösung von Platinchlorid, aber es reducirt Silber aus salpetersaurem Silberoxyd und Gold aus Goldchlorid.

Es ist von Blanchet analysirt worden, aber zu einer

Zeit, wo es nicht glückte, den Stickstoffgehalt sicher zu bestimmen, und wo man keine genaue Methode hatte, das Atomgewicht eines Pflanzenalkali's festzustellen. Er fand darin 62,11 Procent Kohlenstoff, 8,92 Wasserstoff, 1,64 Stickstoff und 27,33 Sauerstoff. Nach dem Stickstoffgehalte, welcher wahrscheinlich viel zu geringe ausgefallen ist, berechnete er für das Solanin die Formel $C^{84} H^{146} N^2 O^{28}$, was ein Atomgewicht von unglaublicher Gröſse geben würde, nämlich 10700. Die richtige Zusammensetzung des Solanins bleibt also noch zu bestimmen übrig. Das Symbol kann *sol* Ak werden.

Solaninsalze. Mit verdünnten Säuren giebt das Solanin lösliche Salze, von denen sehr wenige krystallisiren. Sie haben einen bitteren Geschmack, welcher bald in einen anhaltenden scharfen übergeht. Ihre Lösung wird sowohl durch kaustisches als auch kohlensaures Alkali niedergeschlagen. Das Solanin giebt saure Salze, welche gewöhnlich gummiähnliche Rückstände zurücklassen, und welche eine entschiedene Neigung zu haben scheinen, Doppelsalze mit mehreren unorganischen Basen zu bilden. Die Salze, welche es mit organischen Säuren bildet, sind, nachdem die Säure gesättigt worden ist, löslich, aber beim Verdunsten bis zur Trockne lassen sie ein amorphes Solanin zurück, und ein gewisser Theil von dem Salze löst sich in einem Ueberschusse von Säure in Wasser auf.

Solaninchlorammonium ist leicht löslich und gummiähnlich.

Solaninammonium-Platinchlorid. Eine Lösung des vorhergehenden Salzes giebt, wenn man sie mit Natrium-Platinchlorid vermischt, keinen Niederschlag. Beim Verdunsten in gelinder Wärme trocknet das Gemische zu einer amorphen weiſsgelben Masse ein, worin sich Kochsalzkrystalle absetzen. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol, selbst in wasserfreiem, und bleibt nach dessen freiwilliger Verdunstung amorph zurück.

Solanin-Jodammonium. Otto fand, dass ein neutrales Solaninsalz, wenn man die Lösung desselben mit Jodkalium vermischt, nach einigen Stunden einen krystallinischen Niederschlag absetzt.

Solaninammonium-Bijodür. Baumann vermischte eine Lösung von Solanin in Alkohol mit ein wenig Jod, und die braunrothe Lösung hinterlieſs beim Verdunsten eine braune, an dünnen Kanten im Durchsehen rothe, amorphe Masse, die sich nicht in der Luft veränderte und welche den Siedepunkt des Jods vertrug, ohne dass sich Jod daraus verflüchtigte, was

sich erst bei der anfangenden Verkohlung zeigte. Sie ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol, Aether und fetten Oelen.

Solanin-Cyanammonium wird durch Auflösen des Solanins in Cyanwasserstoffsäure erhalten. Es trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, die vom Mittelpunkte aus sternförmig zerspringt. In Wasser löst sich dann nur ein Theil wieder auf, welcher sauer reagirt, und woraus Ammoniak Solanin, und salpetersaures Silberoxyd Cyansilber niederschlagen.

Solaninammonium-Eisencyanür wird, wenn man Kaliumeisencyanür in eine Lösung von einem Solaninsalze tropft, in weifsen Flocken niedergeschlagen.

Schwefelsaures Solaninammoniumoxyd giebt, wenn es völlig mit Solanin gesättigt worden ist, beim Verdunsten eine krystallinisch körnige, in Wasser leicht lösliche Masse. Die Lösung wird, wenn man sie kocht, trübe und giebt dann nach dem Filtriren und Verdunsten ein gummiähnliches saures Salz.

Salpetersaures Solaninammoniumoxyd kann nur in verdünnter Auflösung existiren. Völlig neutral und verdunstet in gelinder Wärme oder im Exsiccator wird es bei einer gewissen Concentration zersetzt, indem es sich gelb färbt, einen sauren Geruch bekommt, und braune ölartige Tropfen absetzt, welche zuletzt gelb werden. Es trocknet zuletzt zu einer gummiähnlichen Masse ein, worin nach dem Wiederauflösen in Wasser keine Spur von Solanin entdeckt werden kann.

Phosphorsaures Solaninammoniumoxyd schlägt sich in Gestalt eines weifsen krystallinischen Mehls nieder, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Solaninammoniumoxyd mit phosphorsaurem Natron vermischt.

Chromsaures Solaninammoniumoxyd, gebildet durch doppelte Zersetzung, schlägt sich in dunkelgelben Nadeln nieder.

Oxalsaures Solaninammoniumoxyd ist ein schwer lösliches blättrig angeschossenes Salz, welches Oxalsäure selbst aus einer Lösung von schwefelsaurem Solaninammoniumoxyd niederschlägt.

Formylsaures Solaninammoniumoxyd ist eine gummiähnliche Masse, die sich theilweise in Wasser auflöst. Das Aufgelöste ist sauer.

Acetylsaures Solaninammoniumoxyd ist gummiähnlich und leicht auflöslich.

Tartrylsaures Solaninammoniumoxyd ist eine gummiartige,

farblose, in Wasser schwer lösliche oder unvollständig auflösliche Masse. Die Lösung reagirt sauer. In einer Lösung von schwefelsaurem Solaninammoniumoxyd giebt Weinsäure einen krystallinischen Niederschlag.

Traubensaures Solaninammoniumoxyd verhält sich ähnlich, aber Wasser löst von dem trockenen Salze etwas mehr auf.

Aepfelsaures Solaninammoniumoxyd ist gummiähnlich, aber völlig in Wasser auflöslich.

Citronensaures Solaninammoniumoxyd ist gummiähnlich und nach dem Trocknen unvollständig in Wasser auflöslich.

Succinylsaures Solaninammoniumoxyd krystallisirt in feinen, farblosen, zusammenliegenden Nadeln und ist leicht löslich in Wasser.

Benzoësaures Solaninammoniumoxyd ist gummiähnlich, nach dem Trocknen wenig auflöslich und das Aufgelöste ist sauer. In Alkohol vereinigen sich die Bestandtheile nicht, sondern zuerst schiefst daraus das Solanin und nach diesem die Benzoësäure an.

Gallussaures Solaninammoniumoxyd ist amorph, aber es wird nicht so gesättigt, dass nicht das getrocknete Salz sich in Wasser wieder sauer auflöst.

Gallusgerbsaures Solaninammoniumoxyd schlägt sich flockig nieder, aber es löst sich wieder auf, wenn man die Flüssigkeit erhitzt, und es schiefst dann beim Erkalten in Büscheln von gelben Nadeln an, die sich schwer in kaltem, aber leicht und vollkommen in siedendem Wasser auflösen.

Schleimsaures Solaninammoniumoxyd krystallisirt in Büscheln von feinen Nadeln, die sich unter einem Mikroskope als gerade rhombische Prismen ausweisen. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser und reagirt auf Lackmus weder sauer noch alkalisch.

In Rücksicht auf die Neigung des Solanins, Doppelsalze zu bilden, führt Baumann an, dass schwefelsaures Solaninammoniumoxyd in den Lösungen von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kali, von Alaun, Glaubersalz, Kochsalz, Salmiak und schwefelsaurer Talkerde weifse, pulverförmige Niederschläge hervorbringe.

Die *Verwandlungen des Solanins* sind wenig untersucht worden. *Concentrirte Schwefelsäure* färbt es augenblicklich orangeroth, welche Farbe dann durch Violett in Braun über-

geht. *Salpetersäure* von 1,12 specif. Gewicht löst es auf, aber die Lösung wird bald nachher gelb und trübe. *Kalihydrat* entwickelt im Sieden daraus Ammoniak.

Das Solanin bewirkt Erbrechen und scheint in gröfseren Dosen giftige Wirkungen hervorbringen zu können. Die Versuche hierüber sind jedoch unvollständig. Hornvieh bekommt Lähmung in den hinteren Extremitäten, wenn es die bei der Bereitung des Branntweins aus gekeimten Kartoffeln abfallende Schlempe verzehrt. Wahrscheinlich hat Solanum Dulcamara seine medicinischen Wirkungen von dem darin enthaltenen Solanin.

Corydalin.

Dieses Pflanzenalkali findet sich in der Wurzel von *Corydalis bulbosa* und *C. fabacea*, worin es von Wackenroder 1826 entdeckt worden ist. Um es daraus auszuziehen, verwandelt man die Wurzel in ein gröbliches Pulver und lässt dieses einige Tage im Wasser maceriren; man erhält dann eine dunkelroth gefärbte Infusion, welche das Lackmuspapier röthet. Man filtrirt und vermischt sie mit so viel Alkali, dass sie schwach alkalisch wird; dabei bildet sich ein reichlicher grau gefärbter Niederschlag, den man auf einem Filter sammelt. Die rückständige Wurzel unterwirft man einer neuen Maceration mit Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert worden ist, wodurch eine neue Portion Corydalin ausgezogen wird, das man mit Alkali ausfällt, aber in der Art, dass man das, was zuerst gefällt wird, nicht mit dem Folgenden mischt, weil es schwieriger zu reinigen ist. Man trocknet den Niederschlag und kocht ihn mit Alkohol aus, bis dieser nichts mehr auflöst, worauf die erhaltene Lösung durch Destillation vom gröfsten Theile des Alkohols befreit wird. Bisweilen scheidet sich aus der rückständigen Flüssigkeit beim Erkalten ein wenig Corydalin in Krystallen aus. Man verdunstet die Flüssigkeit bis zur Trockne, und übergiefst den Rückstand mit sehr verdünnter Schwefelsäure, welche, mit Zurücklassung eines grünen Harzes, das Corydalin auflöst. Die erhaltene Lösung wird durch ein Alkali gefällt, aber mit der Vorsicht, dass man die dunkel gefärbte Materie, welche durch die ersten, der Flüssigkeit zugefügten Portionen des Alkali's ausgeschieden

wird, und welche noch grünes Harz ist, entfernt; aus der filtrirten Flüssigkeit fällen dann die Alkalien ungefärbtes Corydalin, welches aber beim Abwaschen einen Stich in's Graue annimmt.

Winckler bereitet das Corydalin auf folgende Art: Die frische Wurzel von *Corydalis tuberosa* wird zu Brei gestofsen und ausgepresst, der Saft in der Wärme coagulirt, filtrirt, mit einer Lösung von neutralem acetylsauren Bleioxyd vermischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt, durch Schwefelsäure von überschüssigem Bleisalz befreit, wieder filtrirt, und mit Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet, in 12 bis 16 Theilen Alkohol von 80 Proc. gelöst, die Lösung mit etwas Blutlaugenkohle digerirt, heifs filtrirt, und bei gelinder Wärme verdunsten gelassen, wobei das Corydalin in Gestalt eines krystallinischen Pulvers erhalten wird. Mit Zusatz einer hinreichenden Menge Wassers wird das Corydalin pulverförmig gefällt.

Im trockenen Zustande erscheint das Corydalin als leichte, nicht zusammenhängende, schmutzig weifs oder graulich gefärbte Klumpen, welche stark an den Fingern abfärben. Es ist geruchlos, fast geschmacklos, sehr löslich in Alkohol, und um so mehr, je wasserfreier er ist. Die Lösung ist grünlichgelb gefärbt; aus der in der Siedhitze gesättigten Lösung schiefst es beim Erkalten in ungefärbten, linienlangen, prismatischen Krystallen an, krystallisirt aber bei der freiwilligen Verdunstung daraus in feinen Schuppen. Diese Lösung reagirt bemerkbar alkalisch auf die Infusionen von Lackmus, Rothkohl und Rosen. Dem unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichtes ausgesetzt, wird das Corydalin dunkler und nimmt einen Stich in's Grünlichgelbe an, welche Veränderung das pulverförmige leichter als das krystallisirte erleidet. Es schmilzt schon unter 100°, und giebt dann eine in dünnen Splittern durchscheinende und im Bruch krystallinische Masse. In einer etwas erhöhten Temperatur wird es leicht braun, giebt Wasser und Ammoniak aus, und erstarrt dann zu einer braunen durchscheinenden Masse. Die grünlich-gelbe Farbe, welche das Corydalin beim Schmelzen annimmt, scheint seinem flüssigen Zustande anzugehören; denn seine Lösungen in Aether und Alkohol besitzen dieselbe Farbe, wiewohl sie beim Abdampfen farblose Krystalle liefern. Im Wasser ist das Corydalin wenig löslich;

aber es ist darin leicht zu suspendiren, wenn man es damit schüttelt. Kocht man es mit Wasser, so schmilzt es und erhebt sich darin in grünlich-gelben Tropfen, welche dann auf der Oberfläche schwimmen. Beim Erkalten trübt sich das Wasser, weil sich eine darin gelöste Portion Corydalin daraus absetzt. Der Aether löst das Corydalin leicht auf. Von kaustischen Alkalien wird es in gröfserer Menge aufgelöst, als vom Wasser, und giebt damit eine grünlich-gelbe Lösung. Man muss sich daher hüten, beim Fällen dieser Basis aus seiner Lösung in einer Säure mit Alkalien, von diesen keinen grofsen Ueberschuss zuzufügen.

Das Corydalin ist von Döbereiner d. J. analysirt worden, welcher es zusammengesetzt fand aus 63,0444 Proc. Kohlenstoff, 6,8344 Wasserstoff, 4,3220 Stickstoff und 25,7992 Sauerstoff.

Das Corydalin bildet mit den Säuren sehr bitter schmeckende Salze. Die *Salzsäure* verbindet sich mit dem Corydalin zu einem unkrystallisirbaren Salz, dessen Lösung, nach Winckler, mit Quecksilberchlorid einen voluminösen Niederschlag giebt, welcher ein Doppelsalz ist. Mit der *Schwefelsäure* geht das Corydalin zwei Verbindungen ein, wovon die eine, welche durch Digestion der Säure mit überschüssiger Basis erhalten wird, krystallinisch ist; die Flüssigkeit setzt dann während der Verdunstung das krystallinische Salz ab, welches nun in Wasser wenig mehr löslich ist. Setzt man zu einer Lösung des Corydalins in Alkohol ein wenig Schwefelsäure auf die Art, dass dadurch die Base nicht übersättigt wird, so erhält man durch Verdunsten zuerst das krystallisirte Salz, und darauf durch Verdunsten der davon abfiltrirten Flüssigkeit eine grünlich-gelbe, durchsichtige, gummige, gesprungene Masse, welche in der Luft unveränderlich, aber in Wasser sehr leicht auflöslich ist. Sie röthet das Lackmuspapier. Ein Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure zersetzt diese Basis. *Salpetersäure* zerstört das Corydalin und färbt es roth, oder blutroth, wenn die Flüssigkeit concentrirt ist. Diese Reaction ist so empfindlich, dass man mit der Salpetersäure, wenn sie mit einer Flüssigkeit, worin Corydalin enthalten ist, erhitzt wird, dieses entdecken kann, wenn auch nur kleine Mengen darin enthalten sind. Die *Acetylsäure* verbindet sich weniger leicht mit dem Corydalin als die Mineralsäuren, und bildet damit ein krystallisirtes, in Wasser sehr

leicht lösliches Salz. Das Corydalin wird durch Galläpfelinfusion gefällt, und es ist diese ein vortreffliches Reagens, um die Gegenwart dieser Basis zu entdecken.

Curarin.

Dieses Pflanzenalkali ist von Boussingault und Roulin in einer Substanz entdeckt worden, deren sich die Indianer im mittägigen Amerika zum Vergiften ihrer Pfeile für die Jagd bedienen. Diese Substanz ist *Curara* oder *Urari* genannt worden. Zufolge einer Nachricht von Humboldt scheint es, dass dieses Curara durch Behandlung einer zur natürlichen Familie der Strychneen gehörenden Pflanze, einer Liane, die in ihrem Vaterlande unter dem Namen *Mavacure* bekannt ist, mit Wasser und durch das Vermischen des wässerigen Extracts mit dem gummigen Extract einer anderen Pflanze, um ihm dadurch Consistenz zu geben, bereitet wird. Wird das Curara in eine Wunde gebracht, so tödtet es schon innerhalb 2 bis 10 Minuten, es kann aber ohne schädliche Folgen verschluckt werden.

Die Versuche von Boussingault und Roulin sind von Pelletier und Petroz wiederholt und bestätigt worden.

Um das Curarin zu erhalten, wird das Curara gepulvert und mit Alkohol ausgekocht. Die Lösung wird dann mit Wasser vermischt und der Alkohol daraus abdestillirt. Die rückständige wässerige Flüssigkeit wird von dem darin abgesetzten Harze abgegossen, durch Thierkohle entfärbt und mit Galläpfelinfusion gefällt. Der Niederschlag, welcher gelb gefärbt ist und bitter schmeckt, ist eine Verbindung des Curarins mit Gerbsäure. Er wird ausgewaschen, mit ein wenig Wasser vermischt, bis zum Kochen erhitzt, und nach und nach mit Krystallen von Oxalsäure versetzt, bis er ganz aufgelöst ist. Die saure Flüssigkeit wird dann mit Magnesia behandelt, welche sich sowohl mit der Oxalsäure als auch mit der Gerbsäure verbindet, und das Curarin bleibt in der Auflösung, welche man verdunstet und den hinterbleibenden Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher eine kleine Menge oxalsaurer Magnesia ungelöst zurücklässt. Die Lösung in Alkohol wird nun in der Wärme verdunstet und im luftleeren Raume ausgetrocknet.

Pelletier und Petroz bereiten das Curarin auf eine

andere Art. Sie reinigen das Alkohol-Extract von Fett und Harz mittelst Aether, lösen den Rückstand in Wasser, fällen aus der Lösung mit basisch-acetylsaurem Bleioxyd die fremden Körper, welche dadurch abgeschieden werden können, und zersetzen das überschüssig zugefügte Bleisalz durch Schwefelwasserstoffgas. Hierauf mischen sie die filtrirte Flüssigkeit mit Thierkohle, um sie zu entfärben, filtriren, verdunsten, und treiben die Acetylsäure aus, indem sie der Flüssigkeit eine mit wasserfreiem Alkohol verdünnte Schwefelsäure zufügen, und den Alkohol wegdunsten; hierauf fällen sie die Schwefelsäure mit Baryterdehydrat, und den hievon zugesetzten Ueberschuss durch Kohlensäure; endlich verdunsten sie die filtrirte Flüssigkeit bis zur Trockene.

Das so erhaltene Curarin bildet eine nicht krystallinische, gelbliche, hornartige Masse, welche nur in dünnen Splittern durchscheinend ist. An der Luft zerfliefst es, sein Geschmack ist sehr bitter. Der Hitze ausgesetzt, verkohlt es sich, verbreitet dabei einen hornartigen Geruch und verbrennt. Wahrscheinlich sublimirt sich dabei eine kleine Menge Curarins unzersetzt. Es löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol; in Aether und Terpenthinöl ist es aber unlöslich. Es bläut das durch eine Säure geröthete Lackmuspapier und bräunt das Curcumapapier. Mit Säuren verbindet es sich und bildet damit neutrale, bitter schmeckende Salze, wovon die mit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Acetylsäure, welche allein nur bekannt sind, unkrystallisirbar sind. Von allen versuchten Reagentien ist die Gerbsäure das einzige, wodurch es aus seinen Auflösungen gefällt wird. Seine giftige Wirkung ist heftiger, als die des Curara, woraus es erhalten worden ist.

Aconitin.

Dieses Pflanzenalkali ist 1833 von Hesse entdeckt worden. Es kommt in verschiedenen Species von *Aconitum* vor, wovon der Name hergeleitet ist, besonders in A. Napellus. Es wird entweder aus dem Safte der frischen Pflanze, oder aus den getrockneten Blättern derselben ausgezogen. Aus dem Safte erhält man es, wenn man ihn nach dem Aufkochen und Filtriren mit Kalkerdehydrat versetzt, wohl durchschüttelt und mit kohlensaurem Kali vermischt. Das Gemisch wird dann

mit Aether so oft wiederholt geschüttelt, als dieser noch etwas Aconitin auszieht, welches hierauf nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibt. Auch wird es aus dem frisch bereiteten Extracte dieser Pflanze auf gleiche Weise erhalten.

Man bereitet aus den trockenen Blättern ein Alkoholextract, behandelt dieses kalt mit einem Gemenge von Wasser und Schwefelsäure, bis alles Aconitin ausgezogen worden ist, filtrirt und fällt mit kaustischem Ammoniak, von dem ein sehr schwacher Ueberschuss hinzugefügt wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt, und das Aconitin daraus mit Aether ausgezogen. Die Lösung in Aether wird zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt, filtrirt und der Aether abdestillirt, wobei das Aconitin rein zurückbleibt.

Das Aconitin hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt schwierig in Körnern, bildet aber gewöhnlich eine glasglänzende, durchscheinende, farblose, trockene und gesprungene Masse. Geruch besitzt es nicht, schmeckt aber bitter, scharf und hintennach kratzend, jedoch bei weitem nicht so scharf, wie die gekauete Pflanze, deren scharfer Geschmack, nach Geiger, einer darin enthaltenen scharfen und flüchtigen Substanz angehört. Ein wenig in's Auge gebrachtes Aconitin erweitert die Pupille für eine kurze Zeit. Es schmilzt leicht, ist aber nicht flüchtig, sondern verbrennt mit rufsender Flamme ohne Rückstand, reagirt stark alkalisch, wird von 150 Thln. kalten und 50 Thln. kochenden Wassers aufgelöst, und die letztere Lösung erhält sich beim Abkühlen klar. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst. Seine Lösung in Wasser wird durch Jodtinktur kermesbraun gefällt, und giebt mit Goldchlorid weifsgelbe Flocken, welche sich hierauf in blassgelbe Krystallkörner verwandeln. Diese Lösung wird nicht durch Platinchlorid gefällt, aber durch Galläpfelinfusion stark getrübt. Concentrirte Salpetersäure löst das Aconitin ohne Farbenveränderung. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit anfangs gelblich und hierauf schmutzig violett-roth. — Seine Zusammensetzung ist nicht bekannt.

Das Aconitin giebt völlig neutrale Salze, welche aber nicht krystallisiren, sondern zu gummiartigen Massen eintrocknen; sie schmecken scharf und bitter, wirken giftig, und werden von Wasser und Alkohol leicht aufgelöst. Sie werden wahr-

scheinlich künftig einmal in der Arzneikunst angewandt werden. Bis jetzt ist keins dieser Salze näher studirt worden.

D a t u r i n.

Das Daturin findet sich in *Datura Stramonium*, worin es von G e i g e r und H e s s e 1832 entdeckt worden ist. Man hatte zwar schon vorher geglaubt, in Datura eine Pflanzenbase gefunden zu haben, von der man aber später fand, dass sie nur phosphorsaure Ammoniak-Talkerde war.

Am leichtesten wird das Daturin aus den Samen erhalten. Der Same wird mit Alkohol von 84 Proc. ausgezogen, die Lösung mit Kalkhydrat geschüttelt, filtrirt, mit Schwefelsäure im geringen Ueberschuss gesättigt und der Alkohol von der Flüssigkeit abdestillirt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols schwimmt auf der Flüssigkeit ein Oel, welches man abnimmt, worauf man sie mit kohlensaurem Kali im Ueberschuss versetzt, welches das Daturin in Flocken ausscheidet, die man zwischen Löschpapier presst, indem man dieses so oft wechselt, als sich darin noch Flüssigkeit einsaugt. Nach dem Pressen wird es getrocknet, entweder in wasserfreiem Alkohol oder in einem Gemische von Alkohol und Aether aufgelöst, die Lösung filtrirt, daraus der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, filtrirt, mit einem gleichen Gewicht Alkohols vermischt und mit Thierkohle behandelt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Hierauf wird der Alkohol wieder abdestillirt, und aus dem zurückbleibenden schwefelsauren Daturin durch überschüssig zuzusetzendes kohlensaures Kali das Daturin ausgeschieden. Der Niederschlag wird wohl ausgepresst, getrocknet, in der 4- bis 5fachen Menge wasserfreien Alkohols aufgelöst, die Lösung filtrirt, mit Wasser bis zur anfangenden Trübung versetzt, und hierauf in einem offenen Gefäfse bei gelinder Wärme verdunstet.

Das so erhaltene Daturin besitzt folgende Eigenschaften: Es krystallisirt aus der mit Wasser vermischten weingeistigen Lösung in ausgezeichneten, farblosen, stark glänzenden Krystallen, die aus zusammengewebten Prismen bestehen. Bei Ausfällung mit Alkali bildet es weifse Flocken, welche sich zu zähen, wachsähnlichen Klumpen zusammenballen. In völlig reinem Zustande ist es geruchlos, das unreine besitzt aber

einen widrigen Geruch. Es schmeckt bitter, scharf und tabakähnlich. Eine kleine Menge davon bewirkt, in's Auge gebracht, eine lange anhaltende Erweiterung der Pupille. Es reagirt stark alkalisch, verändert sich nicht in der Luft, schmilzt bei der Siedhitze des Wassers zu einem farblosen Oele, welches auf dem Wasser schwimmt. In stärkerer Hitze wird es verflüchtigt in weifsen, beinahe geruchlosen Wolken, und lässt sich bei vorsichtiger Erhitzung fast ohne Rückstand sublimiren. Durch eine zu hohe Temperatur wird es sogleich zersetzt. Es wird von 280 Thln. kalten und 72 Thln. kochenden Wassers aufgelöst. Die Lösung wird beim Abkühlen trübe, wiewohl sich daraus nichts absetzt. Nach dem Verdunsten hinterbleibt das Daturin als ein firnissartiger Ueberzug, worin sich allmälig Krystalle ausbilden, wenn man ihn der Luft aussetzt. Es bedarf zur Auflösung 3 Thle. kalten Alkohols, nach dessen Verdunstung es in Gestalt einer glasartigen Masse zurückbleibt. Von Aether erfordert es 21 Thle. zur Auflösung, und hinterbleibt nach dessen Verdunstung als eine durchscheinende Masse, die sich allmälig in Krystalle verwandelt. Seine Auflösung in Wasser setzt einen kermesbraunen Niederschlag ab, wenn sie mit Jodtinctur vermischt wird; sie wird durch Galläpfelinfusion und Goldchlorid weifs gefällt, aber nicht durch Platinchlorid getrübt. Aber es ist noch nicht versucht, wie sich Platinchlorid zu einer Lösung von Daturin in Salzsäure verhält. Es wird nicht durch Salpetersäure oder Schwefelsäure gefärbt. Seine Zusammensetzung und sein Atomgewicht sind nicht ausgemittelt worden.

Mit den Säuren giebt das Daturin neutrale, leicht krystallisirbare Salze, welche scharf und bitter schmecken, und sich in Wasser und Alkohol auflösen, die aber im Allgemeinen nicht untersucht worden sind. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in feinen, sternförmig vereinigten Nadeln und atlasglänzenden Prismen, die sich an der Luft nicht verändern.

Das Daturin und seine Salze sind giftig, sie werden wahrscheinlich in der Arzneikunde von Nutzen werden.

Atropin.

Dieses Pflanzenalkali wurde 1833 einerseits von Geiger und Hesse und andererseits von Mein entdeckt. Es findet

sich in allen Theilen von *Atropa Belladonna.* Es ist in der Pflanze mit einer eigenthümlichen Säure verbunden enthalten, welche der Benzoësäure darin ähnlich ist, dass sie in Nadeln krystallisirt, sich sublimiren lässt und schwer in Wasser auflöst. Aber ihre Salze geben mit Eisenoxydsalzen keinen Niederschlag. Sie ist *Atropasäure* genannt, aber nicht weiter untersucht worden. Schon früher glaubte man in der Belladonna eine Pflanzenbase, welcher man ebenfalls den Namen Atropin gab, entdeckt zu haben, aber diese Entdeckung erwies sich hernach, gleichwie es mit der des Daturins der Fall war, als ungegründet.

Aus den trockenen Blättern wird das Atropin am besten auf die Weise erhalten, dass man sie mit Wasser auszieht, welches vorher durch Auskochen von Luft befreit und in einer verschlossenen Flasche erkaltet ist, weil das Atropin von der Luft zersetzt wird. Aus dieser Lösung wird es mit Gallusgerbsäure niedergeschlagen. Der gewaschene Niederschlag wird noch feucht mit trockenem Kalkhydrat zusammengerieben und aus diesem Gemische das Atropin mit Aether ausgezogen. Die Aetherlösung wird grofsentheils abdestillirt und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Aus der Wurzel der Belladonna wird das Atropin nach der von Geiger verbesserten Methode von Mein auf folgende Art erhalten: Das Pulver der Wurzel wird in dem Robiquet'schen Extractions-Apparate mit 90procentigem Alkohol ausgezogen. Zu der erhaltenen Lösung wird dann $1/_{24}$ oder etwas mehr, vom angewandten Gewicht der Wurzel, Kalkerdehydrat gesetzt, damit sehr genau durchgeschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Die Kalkerde bindet dann die Pflanzensäuren, womit das Atropin verbunden ist, und fällt damit neben anderen in der Flüssigkeit befindlichen Substanzen, als Harz, Fett, Extractivstoff u. s. w., nieder. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt. Sie ist nun alkalisch, was sowohl vom Atropin, als auch von ein wenig aufgelöstem Kalkerdehydrat herkommt. Man versetzt sie mit Schwefelsäure, so dass sie schwach sauer wird. Dabei fällt Gyps nieder, welcher noch andere fremde Substanzen aufnimmt und mit niederreifst. Das filtrirte Liquidum wird destillirt, bis etwa die Hälfte oder etwas mehr vom Alkohol übergegangen ist. Der in der Retorte gebliebene Rückstand wird mit etwa $1/_3$ vom angewandten Gewichte der

Wurzel, Wassers vermischt, und hierauf noch mehr Alkohol abdestillirt. Jetzt wird die Flüssigkeit in einem sehr flachen Gefäfse bei gelinder Wärme und so rasch wie möglich abgedunstet, bis aller Alkohol verflüchtigt ist, dann von dem abfiltrirt, was sich bis dahin daraus abgesetzt hat, und aufs Neue abgeraucht, bis sie ohngefähr $\frac{1}{12}$ vom angewandten Gewichte der Wurzel beträgt. Weil das Atropin, auch in Gestalt von Salzen, eine besondere Neigung hat, sich in seinen Auflösungen zu zersetzen, wobei ein in Wasser leicht löslicher Körper daraus entsteht, so muss man die doppelte Vorsicht beobachten, dass man eine so geringe Hitze wie möglich anwendet, und dass die Operation übrigens so beeilt wird, dass sie nur so kurze Zeit dauert, als unumgänglich nöthig ist. Zu der erhaltenen concentrirten Lösung wird jetzt tropfenweise und unter fortwährendem Umrühren kohlensaures Kali gemischt, bis ein graubrauner Niederschlag entsteht, jedoch nicht so viel, dass die Flüssigkeit alkalisch zu reagiren anfängt. Dieser Niederschlag ist nicht Atropin, sondern eine harzartige Substanz, welche der Lösung die Eigenschaft ertheilt, blau zu schillern. Diese Substanz kann vielleicht ein Zersetzungsproduct vom Atropin sein, für dessen Auskrystallisiren sie stets hinderlich ist. Man lässt die Flüssigkeit nun einige Stunden in Ruhe und filtrirt sie dann. Hierauf versetzt man sie wieder mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali, so lange dadurch noch Trübung erfolgt. Nach 12 bis 24 Stunden findet man dann das Atropin daraus auskrystallisirt. Bei dieser Operation wird viel mehr kohlensaures Kali angewandt, als zur Sättigung der Säure des Atropinsalzes verbraucht wird. Die Ursache davon ist, dass das Atropin in der Flüssigkeit auflöslich ist, darin aber bedeutend weniger löslich wird durch das darin aufgelöste kohlensaure Kali, und, so zu sagen, daraus durch das kohlensaure Kali verdrängt wird. Dieselbe Wirkung, wiewohl weniger vollständig, üben auch Kochsalz, schwefelsaures Natron und andere leicht lösliche Salze aus. Das abgesetzte Atropin wird auf ein Filter genommen, zwischen Löschpapier gepresst, getrocknet, zu Pulver zerrieben, dieses mit Wasser zu einem Brei angerührt, wieder zwischen Löschpapier gepresst, um daraus zurückgebliebenes kohlensaures Kali zu entfernen, und getrocknet. Nach dem Trocknen wird es wieder pulverisirt, in seinem 5fachen Gewichte starken Al-

kohols aufgelöst, die Lösung filtrirt, mit kleinen Portionen Blutlaugenkohle versetzt und damit sehr stark geschüttelt, bis sie nach einigen Stunden fast farblos geworden ist. Zu viel Kohle muss vermieden werden, weil sie die Ausbeute an Atropin vermindert. Die Flüssigkeit wird filtrirt, der gröfste Theil des Alkohols daraus abdestillirt, und der übrige in gelinder Wärme verdunstet, wobei am Ende das Atropin auskrystallisirt, welches man dann auf einem Filter sammelt und auspresst. Man kann auch die Alternative wählen, dass man, nachdem bereits die Hälfte des Alkohols abdestillirt worden ist, den abgekühlten Rückstand mit dem 3- bis 4fachen Volum Wassers, oder bis dadurch eine starke Trübung entsteht, vermischt, und darauf das Gemisch bis zum Kochen erhitzt, wobei alles sich auflösen muss. Während dann die Flüssigkeit langsam erkaltet, schiefst daraus das Atropin an. Noch eine andere Methode ist, dass man die Alkohollösung mit der 6fachen Menge Wassers mischt, wobei eine starke weifse Trübung entsteht; nach 12 bis 24 Stunden findet man dann das Atropin auskrystallisirt. Aber diese letztere glückt oft nicht, indem in der Lösung viel Atropin zurückbleibt, welches dann mit Schwefelsäure gesättigt werden muss, worauf man die Flüssigkeit verdunstet und das Atropin daraus durch kohlensaures Kali ausfällt. Das Atropin, welches in den alkalischen Mutterlaugen, in dem Waschwasser und in der Blutlaugenkohle zurückbleibt, erhält man, wenn man sie mehreremal mit Aether schüttelt, welcher daraus das Atropin auflöst. Nachdem der Aether abdestillirt worden, wird das Atropin an Schwefelsäure gebunden und die Lösung im Wasser mit kohlensaurem Kali auf die vorhin erwähnte Weise behandelt.

Richter bereitet das Atropin auf folgende Weise: Die Belladonnawurzel wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, die erhaltene Lösung mit guter Hefe drei Tage lang bei $+20^0$ bis $+25^0$ stehen gelassen und, nachdem die Gährung vor sich gegangen ist, filtrirt. Wird sie beim Aufkochen getrübt, so filtrirt man sie noch einmal, und verdunstet sie dann im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Honigs. Darauf setzt man für jedes Pfund angewandter Wurzeln eine Unze Ammoniak und $\frac{1}{2}$ Unze Alkohol von 0,833 hinzu, womit die Masse in einem verschlossenen Gefäfse sehr wohl umgeschüttelt und zur wechselseitigen Einwirkung 24 Stunden lang stehen gelas-

sen wird. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade bis zur Consistenz eines Extracts abdestillirt, dieses Extract in Alkohol von 0,833 gelöst und mit so viel höchst concentrirtem Ammoniak vermischt, dass es den Geruch desselben bekommt. Diese Lösung wird mit Aether vermischt, welcher daraus eine zähe, extractähnliche Masse fällt, die man abscheidet, und darauf aus der nun fast farblosen Flüssigkeit den Alkohol und Aether abdestillirt. Behandelt man den Rückstand, welcher atropasaures Atropin ist, mit kaustischem Ammoniak, so zieht dieses daraus die Atropasäure und lässt das Atropin zurück, welches mit wenigem ammoniakhaltigen Wasser gewaschen, in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, und dann aus der farblosen Lösung mit kaustischem Ammoniak gefällt wird.

Das Atropin besitzt folgende Eigenschaften: Es krystallisirt aus concentrirten warmen Auflösungen in zusammengewebten, weifsen, durchscheinenden, seideglänzenden Prismen. Aus der Lösung in Alkohol erhält man es bisweilen in feinen Nadeln, welche dem schwefelsauren Chinin ähnlich sind. Bei langsamer Verdunstung einer Lösung in Aether bildet es meistens eine farblose, durchscheinende, glasähnliche Masse. Es ist geruchlos, schmeckt äufserst unangenehm bitter, mit einem besonders scharfen, gleichsam metallischen Nachgeschmack. Die Pupille erweitert es stark und anhaltend. Im unreinen Zustande ist es unkrystallisirt, gelb oder braun gefärbt, bald trocken, bald schmierig, und von unangenehmem Geruch. Im Wasser sinkt es unter, verändert sich in trockener Gestalt an der Luft nicht, reagirt stark alkalisch, schmilzt bei etwa $+ 100^{o}$; bei stärkerer Hitze ist es bis zu einem gewissen Grade flüchtig, so dass sich davon eine Portion sublimirt, während der Rest zerstört wird. Es kann entzündet werden, brennt mit einer klaren Flamme, und hinterlässt eine schwarze verbrennliche Kohle. Das Atropin wird von 200 Thln. kalten Wassers aufgelöst, in der Wärme kann man aber 1 Thl. Atropin in 54 Thln. Wassers auflösen, ohne dass beim Erkalten etwas auskrystallisirt. Durch fortgesetztes Kochen löst sich 1 Theil Atropin in 30 Thln. Wassers, aus welcher Lösung der gröfste Theil beim Erkalten in schönen Krystallen anschiefst. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur wird es von $1\frac{1}{2}$ Thln. wasserfreien Alkohols aufgelöst, beim Kochen vereinigt es sich damit aber

in allen Verhältnissen. Bei Abkühlung oder Verdunstung der Lösung scheidet sich ein Theil vom Atropin in Krystallen aus, ein anderer Theil bildet wieder eine farblose, geléeartige Masse, welche Alkohol gebunden enthält. Das Atropin wird von 25 Theilen kalten und 6 Thln. kochenden Aethers aufgelöst; die letztere Lösung gesteht in einem verschlossenen Gefäfse zu einer wasserklaren Gallert. An der Luft verdunstet der Aether und hinterlässt das Atropin zum Theil krystallisirt. Das Atropin wird sehr leicht durch den Einfluss der Luft auf seine Lösungen verändert.

Die Zusammensetzung des Atropins ist von Liebig bestimmt worden. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff	. 34	70,629		
Wasserstoff	. 46	7,938	Ammoniak	5,876
Stickstoff .	. 2	4,841	Paarling	94,124
Sauerstoff .	. 6	16,592		

Atomgewicht $= 3616{,}18$. $NH^3 + C^{34}H^{40}O^6 =$ *atr* Ak. Das Atomgewicht ist jedoch nicht durch die Analyse einer der Verbindungen des Atropins bestätigt worden.

Atropinsalze. Das Atropin giebt mit den Säuren neutrale Salze, welche gröfstentheils krystallisirt erhalten werden können. Sie besitzen alle den eigenthümlichen charakteristischen Geschmack des Atropins. Im reinen Zustande sind sie ohne Geruch. In trockener Gestalt verändern sie sich an der Luft nicht. Mehrentheils sind sie löslich in Wasser, Alkohol und in einem Gemische von Aether und Alkohol, aber nicht in reinem Aether. Die Lösung eines reinen Salzes erhält sich bei gewöhnlicher Temperatur zwar ziemlich unverändert, in der Wärme aber fängt darin das Atropin an sich zu zersetzen, die Flüssigkeit färbt sich, und von dem sich verändernden organischen Oxyde scheidet sich das Ammoniaksalz. Thierische Kohle, in einiger Menge zugesetzt, zerstört es, oder nimmt es sonst aus der Auflösung weg.

Atropin-Chlorammonium krystallisirt in Gruppen von feinen, weifsen, glänzenden Nadeln, ist unveränderlich in der Luft, und leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Atropinchlorammonium-Platinchlorid fällt beim Vermischen der Salze mit gelber Farbe nieder.

Atropinammonium-Goldchlorid fällt ähnlich citrongelb nieder, aber es wird allmälig krystallinisch.

Atropinammonium-Bijodür schlägt sich mit kermesbrauner Farbe nieder, wenn man ein Atropinsalz mit Jodtinctur vermischt, oder am besten mit Kaliumbijodür.

Schwefelsaures Atropinammoniumoxyd krystallisirt ebenfalls, hat Atlasglanz, ist unveränderlich und leicht löslich.

Salpetersaures Atropinammoniumoxyd trocknet zu einer farblosen, durchscheinenden Masse aus, ohne Zeichen von Krystallisation, und wird an der Luft ein wenig feucht.

Tartrylsaures Atropinammoniumoxyd verhält sich auf gleiche Weise.

Acetylsaures Atropinammoniumoxyd krystallisirt in sternförmigen Gruppen von glänzenden Prismen, ist luftbeständig und leicht löslich. Es verliert Acetylsäure, wenn seine Lösung verdunstet wird.

Gallusgerbsaures Atropinammoniumoxyd ist ein weifser unlöslicher Niederschlag.

Verwandlungen des Atropins. 1. Durch die *Luft.* Das Atropin verändert sich leicht in Berührung mit der Luft, wobei es sich in eine andere riechende, in Wasser leicht lösliche Basis verwandelt, welche wir durch Weglassung des Anfangsbuchstaben in dem Worte Atropin *Tropin* nennen können. Die Lösungen des Atropins in Wasser oder in Alkohol und Wasser, welche beim Erkalten das Atropin in Krystallen absetzen, geben keine Krystalle mehr, wenn sie durch Abdunsten concentrirt werden, und lässt man die Mutterlauge lange mit den Krystallen in Berührung, so verschwinden diese allmälig, die Flüssigkeit wird gelb und giebt durch Verdunstung ein gelbes, nicht krystallisirtes Tropin von widrigem Geruch, aber von starker alkalischer Reaction, welches sich in Wasser in allen Verhältnissen löst. Kohlensaures Kali scheidet aus einer solchen concentrirten Lösung theils unverändertes krystallisirtes Atropin, theils Tropin in Form einer öligen Masse ab, deren eigentliche Beschaffenheit jedoch noch nicht näher untersucht worden ist.

2. Durch *Chlor.* Eine Lösung von einem Atropinsalze wird durch Chlor gelb gefärbt. Freies Atropin giebt dabei in der Lösung ein Salz, welches dem Atropin-Chlorammonium ähnlich ist.

3. Durch *Säuren.* a) *Concentrirte Schwefelsäure* löst das Atropin unverändert auf, aber die Lösung färbt sich in der

Wärme roth und darauf schwärzt sie sich unter Entwickelung von schwefligsaurem Gas. b) *Salpetersäure* löst das Atropin mit blassgelber Farbe auf, welche in Orangegelb übergeht, und darauf wird die Flüssigkeit farblos. Die Lösung wird noch durch Gerbsäure gefällt, aber der Niederschlag enthält kein Atropin mehr und er wirkt nicht auf die Pupille.

4. Durch *Kalihydrat* wird, wenn man das Atropin damit digerirt, zuerst die Bildung von Tropin beschleunigt, aber darauf entwickelt sich Ammoniak, und der Paarling wird in eine braune harzähnliche Masse verwandelt.

Das Atropin und seine Salze wirken auf den lebenden Körper als heftige Gifte. Die eigenthümlichste Wirkung, welche die gröfste Aufmerksamkeit verdient, üben sie auf das Auge, wenn eine Lösung des Atropins oder eines seiner Salze in dasselbe gebracht wird, wobei sich die Iris zusammenzieht und die Pupille dadurch erweitert. Ein Tropfen einer Lösung von Atropin, welche höchstens $^1/_{1000}$ von einem Gran desselben enthält, bewirkt eine solche Erweiterung der Pupille, dass man kaum mehr Zeichen der Iris sehen kann, und dieses kann 2 bis 10 Tage dauern. Wahrscheinlich wird das Atropin künftig eine nicht unbedeutende Rolle in der Arzneikunde spielen.

H y o s c y a m i n.

Dieses Pflanzenalkali ist 1833 von Geiger und Hesse in *Hyoscyamus niger* und *H. albus* entdeckt worden.

Die Methode, nach welcher das Hyoscyamin aus den Samen von Hyoscyamus niger ausgezogen wird, ist Wort für Wort dieselbe, wie die, welche ich für das Atropin angeführt habe, nur mit dem Unterschiede, dass der Alkohol, womit die Extraction geschieht, vorher mit 2 Proc. Schwefelsäure vermischt wird. Die Operationsmethoden unterscheiden sich erst dann, wenn das Hyoscyamin durch den nachherigen Zusatz von kohlensaurem Kali im Ueberschuss abgeschieden und frei in dem Gemisch ist. Dann schüttelt man dieses mit Aether, welcher das Hyoscyamin auflöst, was mit neuen Portionen Aethers so oft wiederholt wird, als dieser noch Hyoscyamin auszieht. Die Aehnlichkeit in den Vorschriften gründet sich auf die fast gleiche Neigung beider Basen, sich in aufgelöster Gestalt durch Wärme und Luft zu zersetzen, und der letztere

Unterschied dabei hat darin seinen Grund, dass das Hyoscyamin zu sehr in Wasser löslich ist, als dass es daraus ohne sehr grofsen Verlust krystallisirt oder gefällt erhalten werden könnte. Der Aether wird abdestillirt. Der Rückstand, welcher aus Hyoscyamin und anderen vom Aether ausgezogenen Substanzen besteht, wird mit Wasser gemischt, so lange noch Trübung dadurch erfolgt, worauf das Abgeschiedene abfiltrirt wird. Die Lösung enthält das Hyoscyamin. Sie wird mit ihrem doppelten Volum eines mit Aether vermischten Alkohols versetzt und hierauf so lange mit Blutlaugenkohle behandelt, bis sie wasserklar geworden ist. Der Zusatz von Alkohol und Aether hat den Zweck, die Fällung des Hyoscyamins durch die Blutlaugenkohle zu verhindern, was in einer Lösung in blofsem Wasser stattfinden würde. Die Flüssigkeit wird filtrirt, der Alkohol und Aether in gelinder Wärme daraus abdestillirt, und der Rückstand der Retorte im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Ist er nun noch gefärbt, so muss die Behandlung mit Blutlaugenkohle noch einmal wiederholt werden, oder er wird in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit einem gleichen Volum Alkohol vermischt, mit Blutlaugenkohle entfärbt, der Alkohol daraus abdestillirt, der Rückstand mit kohlensaurem Kali im Ueberschuss versetzt, und das Hyoscyamin aus dem Gemisch mit Aether ausgezogen.

Aus dem aus der frischen Pflanze ausgepressten Safte wird das Hyoscyamin erhalten, wenn man denselben in der Wärme coagulirt, filtrirt, mit Kalkerdehydrat neutralisirt, mit kohlensaurem Kali versetzt und mit Aether behandelt. Man kann das Hyoscyamin ebenfalls durch Gallusgerbsäure aus dem durch Kochen coagulirten und geklärten Safte ausfällen und es dann aus dem Niederschlage durch Kalkhydrat und Aether abscheiden, wie beim Atropin angeführt worden ist. Auf eine gleiche Weise kann man auch eine Lösung des Extractes dieser Pflanze behandeln. Aus der trockenen und auf dieselbe Weise, wie die Samen, behandelten Pflanze erhält man sehr wenig.

Das Hyoscyamin hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in sternförmig vereinigten, seideglänzenden Nadeln. Oefters erhält man es jedoch nur als eine farblose, durchscheinende, zähe und klebende Masse. Im reinen und trockenen Zustande hat es keinen Geruch, riecht aber, unrein und gefärbt, höchst widrig, tabakähnlich. Sein Geschmack ist scharf

und tabakähnlich. An der Luft hält es sich unverändert, und schmilzt in gelinder Wärme. Bei etwas gröfserer Hitze kann es unverändert überdestillirt werden, bei einer zu starken Hitze zersetzt es sich jedoch mit einer solchen Leichtigkeit, dass man sich der Sublimation nicht mit Sicherheit bedienen kann, um das Hyoscyamin von anderen Substanzen zu reinigen oder abzuscheiden. Gewöhnlich wird es von Zerstörungsproducten und Ammoniak begleitet. Beim Kochen mit Wasser in einem Destillationsapparate geht eine sehr unbedeutende Menge von Hyoscyamin mit dem Wasser über. Im völlig wasserfreien Zustande zeigt es keine alkalische Reaction, aber seine Lösung im Wasser reagirt stark alkalisch. Von Wasser wird es ziemlich leicht aufgelöst, das unreine mischt sich damit in allen Verhältnissen. Auch löst es sich in Alkohol und Aether. Seine Auflösungen in Wasser zersetzen sich an der Luft, etwa so, wie die vom Atropin. Wird es mit kaustischem Kali gemischt, so färbt es sich braun, dabei wird Ammoniak frei und eine harzartige Substanz gebildet, welche keine der Eigenschaften des Hyoscyamins mehr hat. Starke Säuren wirken weniger zersetzend darauf. Jodtinctur bringt damit einen kermesbraunen Niederschlag hervor. Galläpfelinfusion fällt es in weifsen käsigen Flocken, und eben so auch das Goldchlorid, aber dieser Niederschlag hat einen Stich in's Gelbe. Platinchlorid giebt damit keinen Niederschlag. Die Zusammensetzung und das Atomgewicht des Hyoscyamins sind noch nicht bestimmt worden.

Es bildet völlig neutrale Salze, deren Lösung im luftleeren Raume abgedunstet werden muss. Einige derselben werden krystallisirt erhalten und sind luftbeständig, wie z. B. das schwefelsaure Salz. Sie sind geruchlos, besitzen aber den Geschmack des Hyoscyamins und lösen sich leicht in Alkohol und Wasser.

Das Hyoscyamin und seine Salze wirken sehr giftig. Sie erweitern die Pupille, jedoch nicht so stark, wie Atropin. Sie verdienen in der Arzneikunde angewandt zu werden.

Chelin und Chelidin.

Diese beiden Pflanzenalkalien wurden 1837 gleichzeitig von Polex und von Probst im Chelidonium majus entdeckt. Die eine von diesen Basen hat die Eigenschaft rothe Salze zu bilden, und sie wurde daher von Polex *Pyrrhopin*, von

πυῤῥός, feuerroth, genannt, aber von Probst *Chelerythrin*, von ἐρυθρός, roth. Ich glaubte, diesen letzteren Namen zu *Chelin* abkürzen zu können. Die andere Base wurde von beiden *Chelidonin* genannt, welchen Namen ich zu *Chelidin* abkürzen zu müssen glaube. Diese beiden Basen kommen auch in der Wurzel von Sanguinaria canadensis vor, worin Dana 1819 ein Pflanzenalkali entdeckte, welches mit Säuren rothe Salze bildet, und dem er den Namen *Sanguinarin* gab. Aber Probst legte bei seinen Versuchen über das Chelin dar, dass es mit dieser Base identisch ist, was Schiel nachher weiter bestätigte. Riegel hat nachher gezeigt, dass die Wurzel der Sanguinaria noch ein anderes Pflanzenalkali enthält, welches ungefärbte Salze bildet, und welches, so viel aus den von ihm darüber angestellten Versuchen geschlossen werden kann und so weit es bis jetzt bekannt geworden, dieses Chelidin ist. Probst fand das Chelin nachher auch in der Wurzel von Glaucium luteum, aber nicht begleitet von Chelidin, sondern von zwei anderen neuen Pflanzenalkalien.

Polex bereitet diese Basen auf folgende Weise: Die Wurzel der Pflanze wird ein paarmal mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol abfiltrirt, mit Wasser vermischt und abdestillirt. Der Rückstand wird dann noch weiter verdunstet, von dem abgesetzten weichen und mit Fett vermischten Harze abgegossen, und aus der filtrirten Flüssigkeit die Basen mit kohlensaurem Natron gefällt. Der gewaschene Niederschlag wird getrocknet und mit 18procentigem Alkohol ausgekocht, der siedend filtrirt wird und aus der ersten Abkochung gewöhnlich Krystalle von Chelidin absetzt. Wird der Alkohol weiter verdunstet, so giebt er beim Erkalten noch mehr Krystalle. Die Krystalle werden mit ein wenig Alkohol abgespült und dieser der Mutterlauge hinzugefügt, dann wieder in siedendem Alkohol aufgelöst und ein paarmal umkrystallisirt.

Aus der Mutterlauge, welche aufser ein wenig Chelidin das Chelin enthält, schiefsen diese nun während einer freiwilligen Verdunstung an. Das Chelin bildet warzenförmige Krystallgruppen von gelber Farbe, die sich vorzüglich an dem Rande herum ansetzen, in Gestalt eines erhöhten Ringes. Man liest die Krystalle von Chelidin aus, löst das Chelin in kaltem Alkohol auf und lässt es ein paarmal krystallisiren.

Probst giebt darüber Folgendes an:

Chelin.

Das Chelin ist in dem gelben Milchsafte enthalten, besonders in dem der Wurzel und der unreifen Frucht. Es wird erhalten, wenn man, nachdem die Chelidonsäure auf die Thl. IV, S. 285 angeführte Weise aus der Wurzel und den Theilen der Pflanze mit alkalischem Wasser ausgezogen worden ist, den Rückstand mit Wasser, dem Schwefelsäure zugesetzt ist, behandelt, wobei die Basen aufgelöst werden, welche man dann aus der filtrirten Flüssigkeit mit kaustischem Ammoniak, im bedeutenden Ueberschuss zugesetzt, ausfällt. Kohlensaures Kali kann nicht dazu angewandt werden, weil dann der Niederschlag nicht niedersinkt. Dieser Niederschlag ist braun. Er wird mit Wasser gewaschen, wohl ausgepresst, noch feucht in Alkohol, dem ein wenig Schwefelsäure zugesetzt worden ist, aufgelöst, die Alkohollösung vom Unaufgelösten abfiltrirt, mit wenig Wasser vermischt und der Alkohol daraus abdestillirt. Die rückständige wässerige Lösung der schwefelsauren Salze von beiden Basen wird mit kaustischem Ammoniak gefällt, der Niederschlag gewaschen, ausgepresst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Dann reibt man ihn zu Pulver und behandelt dieses mit Aether, welcher das Chelin und etwas Chelidin auszieht und das letztere im unreinen Zustande zurücklässt. Nach Verdunstung des Aethers bleibt eine grünliche Masse zurück, welche wie Terpenthin aussieht. Man behandelt sie mit Wasser und der möglichst kleinsten Menge Salzsäure, die gerade hinreicht, das Chelin zu sättigen, wobei eine harzartige Substanz zurückbleibt. Die hochrothe Lösung wird zur Trockne verdunstet und das zurückgebliebene Salz noch einmal mit Aether behandelt, um das darin unlösliche Salz von ein wenig harzartiger Substanz zu befreien. Dann wird das Salz in der möglichst kleinsten Menge Wassers aufgelöst, wobei die farblose Verbindung des Chelins mit Salzsäure aufgenommen wird. Die Lösung wird wieder eingetrocknet und mit wenig Wasser behandelt, und dieses so oft wiederholt, als bei der Wiederauflösung noch Chelidin-Chlorammonium zurückbleibt. Nach Abscheidung desselben wird die Base mit Ammoniak gefällt, gewaschen, getrocknet und wieder in Aether gelöst, der es dann bei der freiwilligen Ver-

dunstung wieder absetzt. Ein Beweis der Reinheit ist, dass die Lösung in Salzsäure nach der Ausfällung mit Ammoniak ungefärbt und wasserklar wird.

Das Chelin wird aus seinen Salzen durch kaustisches Ammoniak in Gestalt von grauweifsen käsigen Flocken gefällt. Nach dem Trocknen lässt es sich leicht zu Pulver reiben, dessen Staub Schnupfen und Niesen erregt. Es schmilzt bei $+65^0$ wie ein Harz. Es ist nicht flüchtig und wird in stärkerer Hitze zerstört, unter Entwickelung von nach Ammoniak riechenden Dämpfen. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in wasserfreiem Alkohol. Die Lösung ist gelblich und hat einen brennenden, scharfen Geschmack. Der freiwilligen Verdunstung überlassen, setzt sie die Base in warzenförmigen Krystallgruppen ab. Der Aether lässt sie in einem terpenthinähnlichen Zustande zurück, worin sie sich lange Zeit weich erhält, aber am Ende erhärtet sie zu einer glänzenden, spröden Masse. Es löst sich nach Polex auch in fetten und flüchtigen Oelen.

Das Chelin ist von Schiel analysirt worden, welcher es zu diesem Zweck aus der Wurzel von Sanguinaria canadensis bereitet hatte. Nach dem Trocknen bei $+ 100^0$ wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	36	69,72		
Wasserstoff .	32	5,15	Ammoniak	5,194
Stickstoff . .	2	4,51	Paarling	94,806
Sauerstoff . .	8	20,62		

Atomgewicht = 3879,06 . $NH^3 + C^{36}H^{26}O^8 =$ *chl* Ak. Inzwischen da die Analyse des Platindoppelsalzes variirende Resultate gab, wonach das Atomgewicht im Minimum zu 4034,5 und im Maximum zu 4534,5 ausfiel, so legt Schiel auf diese analytischen Bestimmungen keinen Werth. Aufserdem hat er unrichtig 37 Atome Kohlenstoff berechnet. Die Analyse gab 69,80 Proc. Kohlenstoff.

Die *Chelinsalze* sind tief orangeroth und lösen sich auch mit dieser Farbe in Wasser auf. Ihr Geschmack ist mehr scharf und brennend als bitter. Sie röthen Lackmuspapier.

Chelin-Chlorammonium, *chl* Am Gl, krystallisirt am besten aus einer Lösung in Alkohol. Es ist leicht löslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol, aber unlöslich in Aether, welcher es aus der Lösung in Alkohol niederschlägt. Aus der Lösung

in Wasser wird es gefällt, wenn man sie mit einer hinreichenden Quantität von concentrirter Salzsäure vermischt, in Gestalt eines rothen Krystallpulvers, welches in reinem Wasser wieder auflöslich ist.

Chelinammonium-Platinchlorid schlägt sich aus der Lösung des vorhergehenden Salzes durch Platinchlorid in Gestalt eines orangerothen Pulvers nieder.

Schwefelsaures Chelinammoniumoxyd, *chl* $\dot{A}m\dddot{S}$, wird durch Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure gebildet, worauf man die Flüssigkeit in gelinder Wärme verdunstet. Ein Ueberschuss von Säure kann mit Aether ausgezogen werden. Das Salz löst sich in Alkohol und kann daraus, wiewohl schwierig, bei der freiwilligen Verdunstung krystallisirt erhalten werden. Es verändert sich nicht in der Luft, schmilzt wie Wachs und erleidet dabei keine Veränderung. Es ist leicht löslich in Wasser und schwer löslich in wasserfreiem Alkohol.

Phosphorsaures Chelinammoniumoxyd verhält sich wie das vorhergehende Salz, aber es krystallisirt leichter.

Acetylsaures Chelinammoniumoxyd wird nicht bei der Verdunstung bis zur Trockne zersetzt, ist leichtlöslich in Wasser und in Alkohol.

Chelidonsaures Chelinammoniumoxyd verhält sich eben so.

Gallusgerbsaures Chelinammoniumoxyd ist ein in Alkohol löslicher und, wie die übrigen Salze, orangerother Niederschlag.

Die *Verwandlungen des Chelins* sind nicht Gegenstand eines besonderen Studiums gewesen. Probst löste das Chelin aus der Wurzel von Glaucium luteum in concentrirter Schwefelsäure auf und vermischte diese Lösung mit concentrirter Salzsäure. Nach einigen Stunden hatte sich Chelinchlorammonium niedergeschlagen und die rothe Farbe war verschwunden. Die saure Mutterlauge wurde abgegossen, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak übersättigt, wodurch ein rothblauer Niederschlag entstand, welcher die Eigenschaften einer Salzbasis besafs und sich mit Säuren zu grünen Salzen vereinigte, aus denen er durch Alkali wieder blau abgeschieden wurde. Die Verbindung mit Salzsäure verlor nicht die Säure beim Verdunsten; sie war nach dem Eintrocknen schwarzgrün und löste sich mit grüner Farbe in Wasser wieder auf. Er nannte die Base darin *Glaucotin*, von γλαυκος, bläulich. Als derselbe Versuch mit dem Chelin aus Chelidonium gemacht

wurde, bekam er ebenfalls eine blaue Base, die aber nicht grüne, sondern blaue Salze gab. Dieser Gegenstand muss also besser erforscht werden.

Das Chelin ist, gleichwie auch seine Salze, scharf und giftig. Seine Anwendung als Heilmittel ist noch nicht versucht worden.

Chelidin.

Das Chelidin wird erhalten, wenn der mit Aether vom Chelin befreite Niederschlag der Basen mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, die es auszieht. Durch Vermischung der Lösung mit ihrem doppelten Volum concentrirter Salzsäure wird daraus Chelidin-Chlorammonium gefällt, welches in einer Flüssigkeit unlöslich ist, die einen Ueberschuss von Salzsäure enthält. Nach dem Waschen wird es wieder in ein wenig verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird nun mit kaustischem Ammoniak übergossen und damit digerirt, um fremde Farbstoffe auszuziehen, darauf in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und aus dieser Lösung mit kaustischem Ammoniak ausgefällt. Der Niederschlag wird in starkem Ammoniak aufgelöst, der es dann bei der freiwilligen Verdunstung in regelmäfsigen Krystallen absetzt. Es ist jedoch ziemlich schwer löslich in Alkohol, so dass es besser ist, dem Alkohol ein wenig Acetylsäure zuzusetzen, oder dasselbe in Acetylsäure aufzulösen und die Lösung zu verdunsten. Das Chelidin setzt sich dann in schönen und regelmäfsigen Krystallen ab, welche keine Acetylsäure enthalten. Aus der Mutterlauge, welche acetylsaures Chelidin enthält, kann der Rest mit Ammoniak ausgefällt werden.

Das Chelidin krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, tafelförmigen Krystallen. Aus den Salzen wird es durch Alkali in voluminösen, käsigen Flocken gefällt, welche allmälig zu einem krystallinischen Pulver zusammengehen. Es schmilzt bei $+ 130^0$ und verliert Wasser. Es ist nicht flüchtig und wird in stärkerer Hitze zersetzt mit Entwickelung von nach Ammoniak riechenden Dämpfen. In offener Luft verbrennt es mit leuchtender, rufsender Flamme. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber siedendes Wasser löst, nach Reuling, etwas davon auf, so dass es beim Erkalten dadurch trübe wird, ohne dass es etwas absetzt. Die Lösung reagirt alkalisch auf Lackmus-

papier und schmeckt rein bitter. Es löst sich sowohl in Alkohol als auch in Aether auf, so wie auch in fetten und flüchtigen Oelen.

Das Chelidin ist von Will analysirt worden, welcher es zusammengesetzt fand aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	40	68,609		
Wasserstoff . .	40	5,699	Ammoniak	4,648
Stickstoff . .	6	11,992	Paarling	95,352
Sauerstoff . .	6	13,700		

Atomgewicht 4379,58 . $NH^3 + C^{40}H^{34}N^4O^6 =$ *chd* Ak. Das krystallisirte ist $=$ *chd* $\dot{A}m + \dot{H}$, hat 4604,54 Atomgewicht und wird bei + 100° in Chelidinammoniak verwandelt unter Verlust von 2 At. oder 4,886 Proc. Wasser.

Das Atomgewicht wurde durch die Analyse des Platindoppelsalzes bestätigt, worin ein Gehalt von 17,6 Procent Platin gefunden wurde. Nach der Rechnung müsste es 17,72 Proc. enthalten.

Chelidinsalze. Das Chelidin verbindet sich mit Säuren und bildet damit farblose, bitter schmeckende, nicht giftige, Lackmus röthende Salze. Es verliert die schwächeren Säuren leicht, und bei der Behandlung mit Thierkohle schlägt sich eine gewisse Portion davon auf diese nieder und lässt die Säure zurück.

Chelidin-Chlorammonium, chd Am Ɇl, schiefst in Krusten von feinen Nadeln an. Es ist ziemlich schwer löslich in Wasser, es bedarf bei + 18° davon 32½ Theile. Es löst sich leichter in Alkohol und wird daraus am besten krystallisirt erhalten. Aether löst es nicht auf und fällt es aus seiner Lösung in Alkohol. Starke Salzsäure scheidet es aus Wasser ab. Mit Goldchlorid giebt es einen schmutzig gelben Niederschlag, welcher ein Doppelsalz von beiden Salzen ist, und Jodtinctur schlägt einen kermesbraunen Körper nieder, welcher ein Bijodür zu sein scheint.

Chelidinammonium - Platinchlorid wird beim Vermischen der Lösungen von beiden Salzen niedergeschlagen in Gestalt eines unlöslichen gelben Pulvers, welches mit Salpetersäure gekocht werden kann, ohne dass es sich dadurch verändert.

Schwefelsaures Chelidinammoniumoxyd, chd $\dot{A}m\dddot{S}$, krystallisirt aus Alkohol, aber schwierig, und wird gröfstentheils gummi-

ähnlich. Es schmilzt zwischen + 50° und + 60° und wird klebrig. Von Wasser und Alkohol wird es leicht aufgelöst.

Salpetersaures Chelidinammoniumoxyd ist schwer auflöslich und bildet leicht grofse Krystalle. Es kann mit Salpetersäure aus der Lösung seiner leichter löslichen Salze ausgefällt werden.

Phosphorsaures Chelidinammoniumoxyd krystallisirt leicht, löst sich sowohl in Wasser als auch in Alkohol auf, und schmilzt beim Erhitzen noch ehe es anfängt sich zu zersetzen.

Acetylsaures Chelidinammoniumoxyd wird bei der Verdunstung in der Wärme zersetzt, aber es trocknet freiwillig zu einer gummiähnlichen Masse ein. Das neutrale Salz wird nur durch doppelte Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit acetylsaurem Baryt erhalten.

Gallusgerbsaures Chelidinammoniumoxyd schlägt sich in weifsen Flocken nieder.

Die *Verwandlungen des Chelidins* sind noch unbekannt. Reuling giebt an, dass es von concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe aufgelöst wird, die bald in Schwarz übergeht. Concentrirte Salpetersäure löst es mit dunkelorangerother Farbe auf.

Glaucin und Gaucin.

In einer anderen Pflanze, welche derselben natürlichen Pflanzenfamilie angehört, nämlich in Linné's Chelidonium Glaucium, welche aber jetzt Glaucium luteum genannt wird, fand Probst 1839 aufser dem Chelin noch zwei andere Pflanzenalkalien, von denen er die eine *Glaucin* und die andere *Glaukopikrin* nannte. Aber da die Ableitung von πικρός, bitter, bei den Pflanzenalkalien nicht unterscheidend sein kann, so habe ich den Namen nicht für annehmbar gehalten und diese Base *Gaucin* genannt. Diese Basen sind noch nicht analysirt worden und bedürfen einer ausführlichen Untersuchung.

Glaucin.

Das Glaucin wird aus der einjährigen Pflanze, von der man die Wurzel und Blumen entfernt hat, auf folgende Weise dargestellt: Sie wird zerstampft, mit Acetylsäure vermischt, der Saft ausgepresst, bis zum Coaguliren des Albumins erhitzt,

dann mit einer Lösung von acetylsaurem Bleioxyd gefällt, wodurch fumarsaures Bleioxyd niedergeschlagen wird, was man abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird vom überschüssigen Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff befreit, filtrirt, mit Ammoniak neutralisirt, welches im geringen Ueberschusse zugesetzt werden kann, mit Galläpfelinfusion ausgefällt, der Niederschlag abgeschieden, ausgepresst, noch feucht mit Kalkhydrat und Alkohol vermischt, wobei basische gallusgerbsaure Kalkerde zurückbleibt und das Glaucin mit ein wenig freier Kalkerde aufgelöst wird, welche letztere man durch Kohlensäure ausfällt. Der Alkohol wird im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, die zurückgebliebene gefärbte Masse mit ein wenig Wasser vermischt, worin sich eine kleine Portion Glaucin und eine braune Substanz auflöst. Aber das Glaucin bleibt gröfstentheils farblos zurück. Aus der braunen Flüssigkeit kann das Glaucin unter Beihülfe von thierischer Kohle nicht farblos erhalten werden, weil es sich damit verbindet; sondern man verdünnt sie mit Wasser, fällt aus der Lösung den Farbstoff mit Bleiessig, bis sie farblos geworden ist, filtrirt, fällt das Blei durch Schwefelwasserstoff aus, erhitzt das Gemische, filtrirt den Niederschlag ab, verdunstet die Flüssigkeit bis zur gröfseren Concentration und vermischt sie mit Ammoniak, wodurch das Glaucin abgeschieden wird.

Das Glaucin ist bis zu einem gewissen Grade in reinem Wasser auflöslich, und setzt sich aus dieser Lösung bei der freiwilligen Verdunstung in Gestalt einer weifsen Rinde ab, die aus zusammengewachsenen, perlmutterglänzenden Krystallschuppen besteht. Sein Geschmack ist brennend und scharf. Es schmilzt unter + 100° zu einem Oel und zersetzt sich in höherer Temperatur. Geröthetes Lackmuspapier wird nicht davon blau. In siedendem Wasser löst es sich viel mehr als in kaltem. Es löst sich wenig in Wasser, welches ein Salz in einiger Menge aufgelöst enthält. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst. Die Lösung in Aether lässt es bei der Verdunstung in Gestalt eines Oels oder terpenthinähnlich zurück. Zuletzt wird eine weifse, harzähnliche Masse daraus, die in Fäden gezogen werden kann, ein seideglänzendes Ansehen hat, und welche später erhärtet. Wird das Glaucin aus einer Lösung seiner Salze gefällt, so bildet es eine weifse, käsige Masse, welche bald zusammenbackt, sich in Fäden ziehen

lässt, nach einiger Zeit braun und hart wird, und dann wie Jalappenharz aussieht. Im Allgemeinen scheint es bei der Behandlung leicht verändert und braun zu werden, wobei sich ein brauner Körper bildet, der sich in Säuren mit brauner Farbe auflöst und daraus durch Alkali gefällt wird.

Die grofse Neigung des Glaucins, sich sowohl durch den Einfluss der Luft als auch durch den von Säuren zu verändern, veranlasst grofse Schwierigkeit, farblose Salze daraus zu bereiten, wiewohl diese doch erhalten werden können. Diese Salze schmecken sehr scharf.

Verdünnte *Salzsäure* giebt mit Glaucin in der Wärme eine Auflösung, die beim Erkalten zu einem rothen Magma erstarrt, welches aus weifsen Krystallnadeln und einer rothen Flüssigkeit besteht, welche nach dem Auspressen das Salz farblos zurücklässt. Wird es in reinem Wasser wieder aufgelöst, so erhält man viel Salz wieder, theils angeschossen, theils bei der freiwilligen Verdunstung efflorescirt, aber es fängt am Ende an, roth und allmälig dunkelblau zu werden.

Schwefelsäure giebt eine schmutzig rothe Lösung, bei deren freiwilliger Verdunstung das Salz reichlich anschiefst. Man spült die Mutterlauge mit Aether ab, um einen Ueberschuss von Säure wegzunehmen. Das Salz ist in Aether unlöslich. Mit ganz wenigem kalten, wasserfreien Alkohol glückt es, vorzugsweise das rothe Salz aufzulösen und das zurückbleibende weifs zu bekommen. Wird dann der Rückstand in warmem wasserfreien Alkohol oder in Wasser aufgelöst, so erhält man das Salz beim freiwilligen Verdunsten in farblosen Nadeln.

Phosphorsäure wirkt weniger zersetzend ein und giebt leichter ein reines krystallisirtes Salz.

Verwandlungen des Glaucins. Das Glaucin hat grofse Neigung sich in der Luft zu verwandeln. Selbst das trockene Glaucin fängt im Sonnenlichte an sich zu färben. Wird das Glaucin in überschüssiger Schwefelsäure aufgelöst und die Lösung erhitzt, bis die Säure zu rauchen anfängt, so färbt sie sich, ohne dass sich etwas Gasförmiges daraus entwickelt, an der Oberfläche röthlich blau, und wird sie nun umgeschüttelt, so dass sie an mehreren Punkten von der Luft berührt wird, so wird das Glaucin am Ende ganz zerstört. Wird dann die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so bekommt sie eine Pfirsichblüthfarbe und giebt bei der Uebersättigung mit Ammoniak ei-

nen indigblauen Niederschlag, der sich mit blauer Farbe in Alkohol löst, aber unlöslich in Wasser und Aether ist. Säuren lösen ihn mit rother Farbe auf. Er scheint jedoch die basische Eigenschaft einer Basis behalten zu haben, aber er ist nicht weiter studirt worden. Concentrirte Salzsäure verändert das Glaucin auf dieselbe Weise, aber dies geht schwieriger vor sich. Durch Salpetersäure wird das Glaucin leicht und schnell zerstört.

Gaucin.

Behandelt man die Wurzel von Glaucium luteum ganz nach derselben Vorschrift, wie vorhin zur Bereitung des Glaucins aus den Stengeln und Blättern angegeben wurde, so bekommt man nach der Verdunstung der mit Kohlensäure gefällten Alkohollösung einen Rückstand, der Gaucin enthält, welches mit Aether ausgezogen wird. Der Aether lässt dann beim Verdunsten einen etwas gefärbten Rückstand, woraus das Färbende mit einer kleinen Menge Aether ausgezogen wird, mit Zurücklassung von Ungefärbtem. Die Aetherlösung wird verdunstet, der Rückstand in Wasser, dem Acetylsäure zugesetzt worden ist, aufgelöst, das Färbende aus der Lösung mit Bleiessig niedergeschlagen, und die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Schwefelblei reifst ein wenig von der Base mit nieder, was durch Acetylsäure in der Wärme ausgezogen wird. Sowohl diese Lösung als auch die mit Schwefelwasserstoff ausgefällte Flüssigkeit werden mit schwefelsaurem Natron gesättigt und die Base aus der salzhaltigen Flüssigkeit durch Ammoniak gefällt. Aus dem Niederschlage wird es mit wasserfreiem Alkohol oder Aether ausgezogen. Es wird jedoch nicht so rein wie das erste.

Das Gaucin ist eine weifse Masse, welche bitter und ekelhaft schmeckt. Es kann aus seinen Lösungen krystallisirt erhalten werden, besonders aus der Lösung in Aether, die es in farblosen Krystallkörnern absetzt. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und etwas schwer in Aether, und in allen Lösungsmitteln mehr in der Wärme als in der Kälte. Aus der Lösung in Wasser setzt es sich bei der freiwilligen Verdunstung in Gestalt einer gummiähnlichen Haut ab, welche allmälig krystallinisch wird und niederfällt. Von Thierkohle wird es aus seinen Lösungen gefällt. Mit Säuren bildet es krystallisirende

Salze, welche äufserst bitter und Ekel erregend schmecken, und wovon nur erst wenige untersucht worden sind. Mit *Salzsäure* kann man glasglänzende, luftbeständige Prismen oder Tafeln erhalten. Bekommt man sie gefärbt, so kann das Färbende mit Aether ausgezogen werden. *Schwefelsäure* bildet damit ebenfalls ein krystallisirendes Salz.

Verwandlungen des Gaucins. Das Gaucin verwandelt sich durch concentrirte Schwefelsäure auf andere Weise wie das Glaucin. Es löst sich darin auf und zersetzt die Säure nicht, wenn man es damit erhitzt, bis die Säure anfängt zu rauchen, aber die Lösung färbt sich grasgrün und setzt allmälig grüne, zähe, elastische, kautschukähnliche Häutchen ab, welche in Säuren und in Ammoniak auflöslich sind. Diese Zersetzung geschieht auch, wiewohl langsamer, im Wasserbade.

Theïn *(Caffeïn).*

Oudry beschrieb 1827 einen krystallisirenden Körper, welchen er durch Talkerde aus einem Theeaufguss ausgefällt, und für eine Base gehalten und *Theïn* genannt hatte. Aber schon 1820 hatte Runge aus dem Caffee einen krystallisirenden Körper abgeschieden, welchen er *Caffeïn* nannte, und worin Liebig bei der Analyse einen grofsen Stickstoffgehalt fand. Pelletier hielt diesen Körper für basisch, aber nach einer wiederholten Untersuchung desselben nahm er diese Ansicht wieder zurück. 1836 nahm Mulder eine ausführliche Untersuchung der Eigenschaften und der Zusammensetzung des Theins vor, worauf ich auf die Aehnlichkeit, welche sich sowohl in den Eigenschaften als auch in der Zusammensetzung zwischen dem Thein und dem Caffein dadurch herausstellte, aufmerksam machte, was ihn denn zu einer vergleichenden Untersuchung derselben veranlasste, wodurch er bewies, dass beide einerlei Körper sind. 1826 entdeckte Th. Martius im Guarana, einem schwach adstringirenden Heilmittel, welches in Südamerika aus den Früchten von Paullinia sorbilis bereitet wird, einen krystallisirenden Körper, und nannte diesen *Guaranin.* Er gab davon an, dass er basische Eigenschaften besitze. 1840 zeigten Berthemot und Deschastelus, dass dieses Guaranin mit Caffein identisch sei, und zuletzt legte Stenhouse dar, dass der sogenannte Para-

guaythee, welcher von den getrockneten Blättern von Ilex paraguayensis ausgemacht wird, ebenfalls Thein enthält. Es ist merkwürdig, dass Pflanzen, welche so verschiedenen natürlichen Familien angehören, aber von denen der Mensch eine ähnliche Anwendung als Nahrungsmittel gemacht hat, Thein enthalten. Die schwachen basischen Eigenschaften dieses Körpers waren Veranlassung, dass man ihn lange Zeit als den völlig neutralen Stoffen angehörig betrachtete, bis Herzog 1838 zeigte, dass das Thein basisch ist, und er davon krystallisirte Salze hervorbrachte.

Die Benennungen Thein und Caffein werden abwechselnd gebraucht; ich habe die erste als die kürzeste vorgezogen.

Das Thein wird aus Thee oder aus Caffeebohnen bereitet, und zwar auf fast gleiche Weise. Der Thee giebt am meisten. Mulder hat gezeigt, dass das Thein in den Blättern mit Gerbsäure entweder verbunden vorkommt, oder damit durch den Einfluss der zu seiner Ausziehung angewandten Lösungsmittel verbunden wird. Seine Methode, dasselbe darzustellen, ist leicht und einfach: Man kocht den Thee mit Wasser und einer Salzbasis, die sich mit der Gerbsäure vereinigt, z. B. Kalkerde, Talkerde, Bleioxyd, von denen er sich jedoch hauptsächlich der Talkerde bediente. Das Decoct wird im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet und der mit Krystallen gemengte Rückstand mit Aether behandelt, welcher das Thein auflöst und es beim Verdunsten in farblosen Krystallen zurücklässt.

Am gewöhnlichsten behandelt man den Thee (oder fein zerstofsene Caffeebohnen) mit siedendem Wasser, und fällt die Flüssigkeit sogleich mit basischem acetylsauren Bleioxyd, welches die Gerbsäure (beim Caffee auch Caffeesäure und einen färbenden grünen Körper) niederschlägt. Das im Ueberschuss zugesetzte Bleisalz wird entweder durch Schwefelwasserstoff oder durch verdünnte Schwefelsäure, gerade bis zur Ausfällung hinzugesetzt, wieder abgeschieden. Nach dem Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit bis zu einer gewissen Concentration schiefst das Thein daraus in Krystallen an. Es ist nämlich eine so schwache Base, dass es durch die Krystallkraft von der Säure getrennt wird, wenn die Lösung einen gewissen Wassergehalt hat. Durch weiteres Verdunsten der Mutterlauge erhält man noch mehr Thein daraus, aber zuletzt bleibt eine Mutterlauge zurück, worin sich die Säure so concentrirt

hat, dass sich der Rest von dem Thein nicht mehr daraus abscheidet. Man verdünnt sie dann mit Wasser und vermischt sie mit Gallusgerbsäure, welche das Thein ausfällt. Es wird mit kaltem Wasser gewaschen, dann in siedendem Wasser aufgelöst, die Lösung mit geschlämmtem oder am besten mit durch Kali ausgefälltem Bleioxyd eine Weile gekocht, um alle Gerbsäure davon aufnehmen zu lassen, und siedend filtrirt, worauf sich das Thein beim Erkalten in Gestalt von Krystallen daraus absetzt. Durch weitere Verdunstung der Flüssigkeit wird mehr davon erhalten. Die Krystalle sind gewöhnlich gefärbt, aber man erhält sie farblos, wenn man sie in siedendem Aether auflöst und daraus beim Erkalten wieder anschiefsen lässt.

Man kann auch sogleich das aus Thee oder Caffee bereitete Decoct, welches freie Säure enthält, genau mit kohlensaurem Natron sättigen und dann das Thein mit Gallusgerbsäure niederschlagen. Der Niederschlag wird mit trockenem Kalkhydrat vermischt, das Gemische mit Alkohol ausgekocht, die Auskochung filtrirt, der Alkohol davon abdestillirt und der Rückstand in siedendem Wasser oder in siedendem Aether aufgelöst, um das Thein daraus anschiefsen zu lassen.

Da das Thein flüchtig ist, so kann es auch durch Sublimation bereitet werden, wiewohl dabei sehr viel verloren geht. Stenhouse schreibt folgendes Verfahren vor: der Thee oder der Caffee wird mit Wasser ausgekocht, die filtrirte Abkochung mit acetylsaurem Bleioxyd vermischt, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht, die gefällte Verbindung des Bleioxyds mit Gerbsäure und einem färbenden Körper abfiltrirt, worauf die Flüssigkeit beim Verdunsten bis zur Trockne eine gelbe Masse zurücklässt, die man innig mit Sand mengt und in Mohr's Apparat für die Bereitung von Benzoësäure bringt, an welchem Stenhouse die Veränderung gemacht hat, dass das Papier, welches die Oeffnung der flachen eisernen Pfanne überdeckt, nicht mit Kleister an der Pfanne befestigt wird, sondern an einem Ringe von Zinn, welcher genau zu dem Umkreise der Pfanne passt und um welchen auch die Papierhaube gebunden wird. Dies hat den grofsen Vortheil, dass der Ring mit seiner aufsitzenden Haube von Zeit zu Zeit abgehoben und die Masse in der Pfanne umgerührt werden kann, so dass die oberen Theile dem Boden näher zu liegen kommen. Im Uebrigen muss die Operation bei so gelinder und langsamer Hitze ge-

schehen, dass sie 10 bis 12 Stunden zu ihrer Vollendung bedarf. Im Allgemeinen erhält man das Thein um so reiner, je langsamer sie ausgeführt wird.

Nach Peligot erhält man aus gutem braunen Thee, in England Gunpowder genannt, auf nassem Wege bis zu $6\frac{1}{10}$ Procent Thein. Im Allgemeinen wird jedoch die Ausbeute weit geringer angegeben. Durch Sublimation kann man auf nicht mehr als auf $1\frac{1}{3}$ Proc. rechnen, und häufig bekommt man nicht 1 Procent. Der Caffee enthält viel weniger. Robiquet und Boutron erhielten auf nassem Wege aus 1 Livre métrique, oder aus 500 Grammen 1 bis $1\frac{3}{4}$ Grammen davon.

Das Thein hat folgende Eigenschaften: Es bildet feine, nadelförmige Krystalle, hat keinen Geruch, aber einen schwach bitteren Geschmack, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei $+177^{\circ},8$ und sublimirt sich bei $+184^{\circ},7$ unverändert in nadelförmigen Krystallen. Sehr rasch erhitzt, erleidet es eine theilweise Zersetzung, liefert neben dem Sublimat ammoniakalische Producte und lässt Kohle zurück. In offener Luft verbrennt es mit Flamme und ohne Rückstand. Es löst sich in Wasser, aber so lange die Krystalle ganz sind, ziemlich schwer und langsam. Als Pulver wird es viel leichter aufgelöst. 1 Thl. Thein wird bei $+12^{\circ},5$ von 98 Thln. Wassers, 97 Thln. wasserfreien Alkohols und 194 Thln. Aethers aufgelöst. In der Siedhitze wird es von diesen Flüssigkeiten in viel gröſserer Menge aufgelöst, so dass es beim Erkalten in Krystallen daraus wieder anschieſst. Aus Alkohol und Aether krystallisirt es wasserfrei, aber aus Wasser krystallisirt *Theinhydrat*, dessen Krystalle sehr lang werden können und harte, dünne, 6seitige Prismen bilden. Diese Prismen gehen von einem gemeinschaftlichen Punkte aus und können aus gröſseren Quantitäten von Lösung 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll lang werden. Sie verlieren ihren Wassergehalt bei $+120^{\circ}$, wobei sie ein mattes, glanzloses Ansehen bekommen. Die biegsamen Hydratkrystalle können nur schwierig zu Pulver gerieben werden, was aber leicht mit den wasserfreien geschieht. Das Hydrat ist viel weniger löslich in wasserfreiem Alkohol, indem es davon 158 Thle. bedarf, so wie auch in Aether, wovon 298 Thle. erforderlich sind. Das Thein zeigt keine alkalische Reaction.

Es ist von Pfaff und Liebig, von Wöhler, Mulder, Martius (Guaranin) und von Stenhouse analysirt worden.

Alle haben gleiche procentische Resultate erhalten. Aber Stenhouse glückte es zuerst, durch die Analyse des Platindoppelsalzes das richtige Atomgewicht dafür zu bestimmen. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	16	49,524		
Wasserstoff . .	20	5,142	Ammoniak	8,755
Stickstoff . . .	8	28,853	Paarling	91,245
Sauerstoff . . .	4	16,481		

Atomgewicht = 2426,96. $NH^3 + C^{16}H^{14}N^6O^4 =$ *thn*Ak. Das Hydrat ist *thn*Åm + Ḣ, hat 2652,91 Atomgewicht und verliert bei + 120° 2 At. oder 8,483 Proc. Wasser. Aber ein Theil von diesem Wasser fängt schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur an wegzugehen. Die Zusammensetzung des Theins ist wegen des grofsen Gehalts an Stickstoff merkwürdig. Es enthält nämlich 3 Aequiv. Stickstoff im Paarlinge.

Theinsalze. Die basischen Eigenschaften des Theins wurden lange Zeit in Abrede gestellt, selbst noch, als man gefunden hatte, dass es Salzsäuregas in trockener Form absorbirt, weil, wenn das erhaltene Salz in Wasser aufgelöst und die Lösung verdunstet wurde, aus der Lösung ein grofser Theil von dem Thein aus einer sauren Mutterlauge anschoss. Herzog zeigte jedoch, dass sich das Thein in diesem Falle ähnlich verhält, wie z. B. die Wismuthsalze, und dass also die neutralen Salze desselben durch Wasser partiell zersetzt werden, und dass die Flüssigkeit einen gewissen Ueberschuss von der Säure enthalten muss, um bei der ersten Krystallisation ein Theinsalz abzusetzen. Wird dieses dann wieder in Wasser aufgelöst, so schiefst aus dieser Lösung zuerst freies Thein an, und aus der sauren Mutterlauge wird nachher ein Theil von dem neutralen Salze wieder erhalten.

Thein-Chlorammonium, *thn*AmGl, schiefst in grofsen Krystallen an, welche dem hemiprismatischen Systeme angehören. Sie zersetzen sich sowohl durch Alkohol als auch durch Wasser in freies Thein und in eine saure Lösung von dem neutralen Salze. Das aus der sauren Mutterlauge angeschossene neutrale Salz kann durch Waschen mit Aether von der freien Säure befreit werden. In freier Luft dunstet Salzsäure davon ab, aber wie lange man auch Luft darüber wegleiten mag, so geht damit doch nur ein Theil von der Salzsäure fort. Nach

Mulder's Versuchen sieht es aus, als hätte das Thein die Eigenschaft, saure Salze zu bilden, da er fand, dass es nahe 2 Aequiv. Salzsäuregas absorbirt, von denen jedoch das eine sehr rasch in der Luft wieder abdunstet.

Theinammonium-Platinchlorid, $\mathit{thn}\,\mathrm{Am}\,\mathrm{Cl} + \mathrm{Pt}\,\mathrm{Cl}^2$, fällt aus der Lösung des vorhergehenden Salzes in verdünnter Salzsäure nieder, wenn man sie mit Platinchlorid vermischt, in Gestalt eines hellgelben Pulvers, welches 24,635 Proc. Platin enthält.

Theinammonium-Goldchlorid schlägt sich auf ähnliche Weise in Gestalt einer weifsgelben, käsigen Masse nieder.

Schwefelsaures Theinammoniumoxyd, $\mathit{thn}\,\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}\,\ddot{\mathrm{S}}$, krystallisirt schwierig aus einer sauren Lösung beim freiwilligen Verdunsten in strahligen Krystallen, welche durch Wasser auf die angeführte Weise zersetzt werden.

Gallusgerbsaures Theinammoniumoxyd ist ein weifser, in kaltem Wasser unauflöslicher Niederschlag, welcher von siedendem Wasser aufgelöst wird, aber beim Erkalten aus der Lösung wieder niederfällt.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und mit salpetersaurem Silberoxyd giebt eine Auflösung von Thein weifse Niederschläge, welche Verbindungen davon mit dem Salze sind.

Andere Salze des Theins sind noch nicht hervorgebracht oder untersucht worden.

Verwandlungen des Theins. Die mit Salzbildern sind noch nicht untersucht worden. Concentrirte Schwefelsäure löst das Thein auf und zerstört es dann in gelinder Wärme.

1. Durch *Salpetersäure.* Stenhouse fand, dass die Salpetersäure das Thein in einen krystallisirenden Körper verwandelt, welchen er

Nitrothein genannt hat. Wird das Thein mit 3 bis 4 Thln. starker Salpetersäure so lange gekocht, als sie noch auf einander einwirken, und die Salpetersäure zuletzt im Wasserbade bis zur Syrupdicke davon abgedunstet, so schiefst daraus dieser Körper in weifsen breiten Krystallen an, die dem Wallrath ähnlich aussehen. Die dabei gebildete Mutterlauge enthält zerfliefsliche, aber noch nicht untersuchte Ammoniumoxydsalze. Das Nitrothein schmeckt süfslich und die Krystalle knirschen zwischen den Zähnen. Es ist leicht löslich in Wasser und bedarf davon 3 Theile und noch weniger heifses. Beim freiwilligen Verdunsten schiefst es in grofsen Rhomboëdern an. Es

löst sich in Alkohol und in Aether auf, und lässt sich unverändert sublimiren zu schönen, glänzenden, blättrigen Krystallen. Es kann entzündet werden und brennt mit klarer Flamme. Beim Kochen mit Kali giebt es Ammoniak. Seine Lösung in Wasser wird nicht durch Bleizucker, salpetersaures Silberoxyd oder schwefelsaures Eisenoxyd gefällt. Es scheint keine Neigung zu haben, mit anderen Körpern in Verbindung zu treten. 100 Theile Thein geben nicht mehr als 5 bis 6 Theile davon. Er fand es aus 42,12 Proc. Kohlenstoff, 4,28 Wasserstoff, 19,56 Stickstoff und 34,01 Sauerstoff zusammengesetzt. Aber die Beschaffenheit dieser Zusammensetzung ist nicht leicht zu bestimmen.

2. Durch *Barythydrat* wird das Thein im Sieden in Ammoniak, Cyansäure und in Formylsäure verwandelt. Kocht man das Thein mit Wasser und Barythydrat, so entwickelt sich Ammoniak, während kohlensaure Baryterde gebildet wird. Untersucht man die Lösung vor Beendigung der Entwickelung von Ammoniak, so findet man nach der Ausfällung der Baryterde durch Kohlensäure, dass in der Lösung neben noch unverändertem Thein zwei Barytsalze enthalten sind, wovon die Säure des einen Cyansäure zu sein, und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag von cyansaurem Silberoxyd zu geben scheint, und die des anderen Formylsäure, von der Silber in kurzer Zeit reducirt wird. Wird das Kochen mit Barythydrat fortgesetzt, so bleibt am Ende nur formylsaure Baryterde übrig, während die Cyansäure gänzlich in Kohlensäure und in Ammoniak zersetzt wird.

In welchem Grade das Thein an den Wirkungen des Thee's und Caffee's als Nahrungsmittel Theil nimmt, ist noch unbekannt.

Theobromin.

Dieses Pflanzenalkali wurde 1841 von Woskresensky in den Caçaobohnen, den Samen von Theobroma Cacao, entdeckt und nach der Stammpflanze benannt. Es wird auf folgende Weise erhalten: Die Cacaobohnen, so wie sie im Handel vorkommen, werden mit kochendem Wasser ausgezogen, die Lösung durch Leinwand filtrirt, mit acetylsaurem Bleioxyd gefällt, filtrirt, von aufgelöstem Bleioxyd durch Schwefelwas-

serstoff befreit, bis zur Trockne verdunstet, und der dann zurückbleibende weifse Rückstand bis zur Sättigung in siedendem Alkohol gelöst, woraus sich beim Erkalten ein weifses, krystallinisches Pulver absetzt, welches einen schwachen Stich in's Rothe hat, aber durch neue Behandlung mit Alkohol ziemlich weifs und rein erhalten wird. Durch Auflösen in verdünntem kaustischen Kali, Ausfällung mit Salmiak und Auswaschen, oder durch Fällung der Auflösung seines krystallisirten salpetersauren Salzes mit Ammoniak erhält man es vollkommen rein.

Das Theobromin ist ein weifses Pulver, an der Luft unveränderlich, selbst bei 100°. Bei 250° färbt es sich braun, und in einer noch höheren Temperatur giebt es ein krystallinisches Sublimat mit Zurücklassung von ein wenig Kohle. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser; siedendes löst eine bemerklichere Menge davon auf, und wird beim Erkalten dadurch opalisirend. Es löst sich in Alkohol auf und ist in Aether weniger löslich als in Wasser. Es schmeckt nur schwach bitter.

Nach Woskresensky's Analysen würde das Theobromin nach der Formel $C^9H^{10}N^6O^2$ zusammengesetzt sein und fast 36 Proc. Stickstoff enthalten. Eine Controle des Atomgewichts war ihm nicht gelungen. Nach neueren Analysen von Glasson enthält es viel weniger Stickstoff und besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	14	46,69		
Wasserstoff . .	16	4,43	Ammoniak	9,43
Stickstoff . . .	8	31,09	Paarling	90,57
Sauerstoff . . .	4	17,79		

Atomgewicht: 2251,69 . $NH^3 + C^{14}H^{10}N^6O^4 =$ *thb* Ak.

Von den *Theobrominsalzen* sind von Glasson einige untersucht worden. Es ist ohne alkalische Reaction und alle seine Salze werden durch Wasser zersetzt.

Theobromin-Chlorammonium, thb Am Cl. Es krystallisirt aus der Lösung des Theobromins in concentrirter Salzsäure. Durch Wasser wird es unter Abscheidung einer basischen Verbindung zersetzt. Bei 100° verliert es den ganzen Salzsäuregehalt.

Theobrominammonium-Platinchlorid, thb Am Cl + Pt Cl^2, krystallisirt in schönen monoklinometrischen Prismen mit 4 At. oder 8,5 Proc. Krystallwasser, welches bei 100° unter Verwit-

terung des Salzes weggeht. Beim Glühen hinterliefs es 25,42 Proc. Platin; nach dem Atomgewicht berechnet enthält es 25,535.

Theobrominammoniak-Quecksilberchlorid fällt als weifses krystallinisches Pulver nieder, beim Vermischen einer Lösung von Theobromin in Alkohol mit Quecksilberchlorid.

Salpetersaures Theobrominammoniumoxyd, $thb\,\dot{A}m\,\dddot{N}$, krystallisirt nach langem Stehen aus der Lösung des Theobromins in Salpetersäure in schiefen rhombischen Prismen. Verliert schon bei 100° die Säure.

Salpetersaures Silberoxyd - Theobrominammoniak, $\dot{A}g\,\dddot{N} + thb\,Ak$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen nach dem Vermischen einer stark verdünnten Lösung von salpetersaurem Theobromin mit dem Silbersalz. Es ist so schwer löslich, dass es als Reaction auf Theobromin dienen kann.

Gallusgerbsaures Theobrominammoniumoxyd wird als Niederschlag gefällt und ist in heifsem Wasser, in Alkohol und überschüssiger Gerbsäure löslich.

Verwandlungen des Theobromins. Wird es mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt und allmälig Bleisuperoxyd, aber nicht im Ueberschuss, hinzugefügt, so wird es, nach Glasson, unter Entwickelung von Kohlensäure zersetzt. Hierbei entsteht ein, wie es scheint, sehr merkwürdiger Körper, der aber bis jetzt noch nicht genauer studirt worden ist. Er ist in der vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten, farblosen Flüssigkeit enthalten. Mit Kali entwickelt dieselbe Ammoniak, durch Schwefelwasserstoff erfolgt darin eine Ausscheidung von Schwefel, sie färbt die Haut purpurroth, und mit Talkerde versetzt, wird sie sogleich indigblau. Damit bis zur Trockne verdunstet, wird die Masse unter Ammoniakentwickelung schwach roth, und heifser Alkohol zieht dann einen in rhombischen Prismen krystallisirenden farblosen Körper aus.

Pelosin.

Dieses Pflanzenalkali wurde 1838 von Wiggers in der Wurzel von Cissampelos Pareira entdeckt, welche Wurzel im Droguериehandel Pareira brava genannt wird. Er nannte es zuerst Cissampelin, welchen Namen er nachher in Pelosin, gebildet aus den beiden letzten Silben von Cissampelos, umänderte.

Die Wurzel enthält zwischen 4 und 5 Proc. davon. Es wird aus der zerkleinerten Wurzel mit Wasser, dem ein wenig Schwefelsäure zugesetzt worden ist, ausgezogen. Die filtrirte Flüssigkeit wird so genau wie möglich mit kohlensaurem Natron gesättigt, ohne dass ein Ueberschuss hinzukommt, indem hierdurch das Pelosin theils aufgelöst wird, tkeils anfängt zersetzt zu werden. Der entstandene Niederschlag ist äufserst voluminös und schwierig zu waschen, was jedoch, wenn ein paarmal Wasser hindurch gegangen ist, nicht weiter fortgesetzt zu werden braucht. Dann wird er auf Löschpapier gelegt, trocknen gelassen und hierauf bis zu $+100^0$ erhitzt. Der anfangs strohgelbe Niederschlag färbt sich während des Trocknens immer dunkler, weil das Pelosin eine, für Basen ungewöhnliche Neigung hat, sich auf Kosten der Luft zu verändern. Nachdem er vollkommeu trocken geworden ist, übergiefst man ihn mit Aether, der vollkommen frei von Alkohol und von Wasser sein muss. Darin löst sich reines Pelosin zu einer farblosen Flüssigkeit auf, während Glaubersalz und Zersetzungsproducte zurückbleiben. Nach der Abdestillirung des Aethers im Wasserbade bis zur völligen Trockne, bleibt eine etwas durchscheinende, schwach gelbliche, harte und spröde Masse zurück, welche wasserfreies Pelosin ist. Im Sonnenscheine färbt es sich tief gelb. Dasselbe kann nicht krystallisirt erhalten werden, ist geruchlos, schmekt widrig süfslich bitter, wie die Wurzel selbst, und ähnlich der Dulcamara, besonders in Gestalt von Salzen. Es ist leicht zu schmelzen, fängt aber bald an braun zu werden, bläht sich auf, riecht dann nach angebranntem Brote, entzündet sich, brennt mit leuchtender rufsender Flamme und lässt eine schwer, aber vollständig verbrennende Kohle zurück. Es ist unlöslich in Wasser, quillt darin aber bald zu einem weifsen Magma auf, ganz ähnlich dem Zustande, worin es aus seinen Salzen durch Alkali gefällt wird. Dies ist *Pelosinhydrat.* In diesem Zustande hat es die Eigenschaft, geröthetes Lackmuspapier, wenn man es darauf legt, blau zu färben. Es löst sich leicht in Alkohol, der auch die Producte seiner freiwilligen Zersetzung auflöst. Die Lösung reagirt alkalisch und Wasser schlägt daraus Pelosinhydrat nieder. Das Pelosinhydrat ist unlöslich in Aether. Daher muss das Pelosin bei $+100^0$ getrocknet werden und der Aether wasserfrei sein, wenn es sich in diesem auflösen soll. Giefst man die Aether-

lösung in einer verschlossenen Flasche auf Wasser, so scheidet es sich sehr bald in dem Wasser als weifses Hydrat ab, bis der Aether zuletzt vollkommen frei davon oben aufschwimmt.

Das Pelosin bildet mit Säuren völlig neutrale Salze, die jedoch nicht krystallisirt erhalten werden können, mit Ausnahme des Pelosin-Chlorammoniums, welches wenigstens aus einer syrupdicken Lösung theilweise anschiefst. Die Lösungen der Salze färben sich in der Luft, werden gelb und zuletzt braun. Das Pelosinhydrat löst sich leicht in kaustischem Kali auf, weniger leicht in kohlensaurem Natron und Kali, wenig in kaustischem Ammoniak und gar nicht in kohlensaurem Ammoniak. Die Lösung des acetylsauren Pelosins wird gefällt durch phosphorsaures Natron, Gallusgerbsäure, Platinchlorid und Zinnchlorür, auch durch Goldchlorid, aber der Niederschlag enthält bald nachher metallisches Gold. Es vereinigt sich leicht mit verdünnter Salpetersäure, aber durch eine Säure, welche 1,25 specif. Gewicht hat, wird es verharzt.

Die Leichtigkeit, womit es sich zersetzt, hat bis jetzt von der Analyse abgehalten.

Jamaicin.

Dieses Pflanzenalkali wurde 1824 von Hüttenschmidt in der Rinde von Geoffroya jamaicensis entdeckt. Die Rinde wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Bleiessig gefällt, filtrirt und der Ueberschuss an Blei durch Schwefelwasserstoff daraus niedergeschlagen. Die wieder filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet, giebt das Jamaicin, angeschossen in gelben quadratischen Tafeln. Es schmeckt bitter, löst sich leicht in Wasser, aber wenig in Alkohol. Es schmilzt unter $+ 100^{0}$, ist nicht flüchtig, sondern wird durch trockene Destillation zerstört, unter Entwickelung von ammoniakalischen Dämpfen. Seine Lösung in Wasser wird durch Gallusgerbsäure gefällt mit gelber Farbe, und dieses Verhalten dürfte angewandt werden können, um es bei der Bereitung vollständiger abgeschieden zu bekommen. Mit Säuren giebt es gelbe, bitter schmeckende Salze. Die mit Schwefelsäure und Oxalsäure werden krystallisirt erhalten. Winckler giebt an, dass die Auflösung des Jamaicins in Wasser durch Jodkalium, Rhodankalium, Queck-

silberchlorid, Goldchlorid und tartrylsaures Antimonoxyd-Kali in gelben Flocken gefällt wird.

Surinamin.

Es wurde gleichzeitig mit dem vorhergehenden Pflanzenalkali von Hüttenschmidt in der Rinde von Geoffroya surinamensis entdeckt und auf ähnliche Weise daraus erhalten. Winckler hat folgende Bereitungsmethode dafür angegeben: Die Rinde wird bei + 40° bis + 50° einige Tage lang mit 80procentigem Alkohol digerirt und die Lösung abfiltrirt, der Alkohol daraus wieder abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz verdunstet. Dieser Syrup wird für jeden angewandten Theil Rinde mit 1½ Theile Wasser angerührt und damit erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich eine braune, in Alkohol lösliche Masse abgeschieden, welche abfiltrirt wird. Die klare, hellbraungelbe Lösung wird mit Bleiessig gefällt, filtrirt, das überschüssige Blei genau durch Schwefelsäure abgeschieden, die Flüssigkeit zur Syrupconsistenz verdunstet und einige Tage lange an einem kalten Orte stehen gelassen, wobei sich das Surinamin daraus absetzt. Es wird auf einem Filtrum gesammelt, auf dem es sich dann mit kaltem Wasser weifs waschen lässt, worauf man es in siedendem Wasser auflöst und daraus krystallisiren lässt.

Es bildet eine wollähnliche Masse von feinen, dünnen, weifsen, mikroskopischen Nadeln, ist geruch- und geschmacklos, reagirt nicht alkalisch, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, aber sehr reichlich löslich in siedendem. In siedendem Alkohol ist es nicht so löslich, und es scheidet sich daraus in krystallinischen Rinden ab. Von Aether wird es nicht aufgelöst.

Das Surinamin kann theilweise sublimirt werden, aber es wird gröfstentheils dabei zerstört. Seine Lösung wird nicht gefällt durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Zinkoxyd oder tartrylsaures Antimonoxyd-Kali.

Es verbindet sich mit Säuren und wird von verdünnten aufgelöst. Die Lösung in Salzsäure lässt beim Verdunsten in gelinder Wärme bis zur Trockne einen farblosen, trockenen, gummiähnlichen Rückstand, der sich leicht in Wasser löst und eine Lösung damit giebt, welche durch salpetersaures Queck-

silberoxydul reichlich gefällt wird. Dieses Salz reagirt sauer wie ein Metallsalz.

Pereirin.

Seit einiger Zeit hat man aus Brasilien ein Pflanzenalkali in den Arzneihandel eingeführt, welches *Pereirin* genannt worden ist. Es ist, wie es scheint, zuerst von Blanc in Rio Janeiro und darauf von Dos Santos dargestellt, und nachher in Europa von Goos und von Peretti untersucht worden. Es wird aus der Rinde eines in Brasilien allgemein wachsenden Baumes erhalten, der eine noch unbestimmte Species aus dem Genus Cerbera sein soll, und der dort Pignacibo, Pao Pente und Pao Pereira heifst, welcher letztere Name die Benennung des Pflanzenalkali's veranlasste.

Es wird aus der Rinde ungefähr auf dieselbe Weise ausgezogen, wie die Basen aus den Chinarinden, aber es wird aus dem Niederschlage mit Aether aufgelöst, nach dessen Verdunstung es in Gestalt einer hellbraunen Masse ohne alle Merkmale von Krystallisation zurückbleibt. In verdünnter Salzsäure aufgelöst und durch Ammoniak niedergeschlagen, gewaschen und getrocknet, ist es eine weifsgelbe pulverförmige Masse, welche bitter schmeckt, aber weder farblos noch krystallisirt erhalten werden konnte. Es schmilzt beim Erhitzen und wird blutroth mit einem Geruch, der geschmolzenem Chinin ähnlich ist, bläht sich dann auf und lässt eine poröse Kohle zurück, die sich leicht verbrennen lässt. Es giebt beim Schmelzen kein Wasser ab. Wasser löst sehr wenig davon auf, aber es bekommt dadurch einen bitteren Geschmack. Es löst sich in Alkohol und Aether und bleibt nach deren Verdunstung in Gestalt eines Firnisses zurück. Es reagirt deutlich alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier, und vereinigt sich mit verdünnten Säuren zu neutralen, meistens in Wasser und in Alkohol löslichen Salzen, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden können, sondern amorph bleiben.

Die Lösungen der Salze vom Pereirin werden durch oxalsaures Alkali gefällt, welches einen gelbweifsen, pulverförmigen Niederschlag hervorbringt. Freie Oxalsäure bewirkt dagegen keinen Niederschlag. Durch Gallusgerbsäure entsteht ein

schmutzig gelber Niederschlag, der sich sowohl in Alkohol als auch in freier Säure auflöst.

Ich habe gefunden, dass salzsaures Pereirin mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag giebt, der ein wenig löslich in Wasser ist. Durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wird eine gelbe, von freier Salzsäure saure Auflösung erhalten, aus der des Pereirin durch Ammoniak eben so gelb gefällt wird, wie das zu der ersten Auflösung angewandte war.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Pereirin mit schöner violetter Farbe aufgelöst, welche allmälig in's Braune übergeht. Durch Verdünnung mit Wasser wird sie olivengrün und durch noch mehr Wasser grasgrün. Salpetersäure löst es mit blutrother Farbe auf, welche bald nachher in Graubraun übergeht, aber die Farbe verschwindet durch Verdünnung.

Das Pereirin wird als ein fiebervertreibendes Mittel gerühmt.

Bebirin und Sepirin.

In der Rinde von Nectandra Rodici, einem grofsen Baume in Demerary, welcher von den englischen Einwohnern Bebeeru und von den holländischen Sepeeri genannt wird, entdeckte Rodie 1834 ein Pflanzenalkali, dessen schwefelsaures Salz er mit Vortheil als Heilmittel gegen Wechselfieber anwandte. Dieses Alkali wurde 1843 genauer von Maclagan untersucht, welcher es aus zwei verschiedenen gemengt erkannte, die durch Aether getrennt werden können, und von denen er das in Aether auflösliche *Bebirin* und das darin unlösliche *Sepirin* nannte. Sie sind darin mit der bereits beschriebenen Bebirusäure verbunden enthalten.

Die Rinde wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und dann dieses verdunstet, wobei sich viel Extractabsatz, mit Gypsnadeln gemengt, abscheidet. Aus der filtrirten Flüssigkeit schlägt Ammoniak die Basen dunkelgrau und gerbsäurehaltig nieder, so dass sie nach dem Waschen und Trocknen fast schwarz werden. Dann werden sie zu einem feinen Pulver gerieben, von Neuem in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und die Lösung mit thierischer Kohle behandelt, worauf die filtrirte Flüssigkeit hellgelb ist und sehr bitter schmeckt. Darauf fällt Ammoniak die Basen fast weifs und sie erhalten sich nun auch so in der Luft. Alkohol löst sie mit Zurücklas-

sung von einigen wenigen braunen Flocken, die Lösung ist alkalisch und pomeranzengelb, und lässt beim Verdunsten eine glänzende, amorphe, harzähnliche Masse zurück, die in einer dünnen Schicht durchsichtig ist. Maclagan fand, dass die rohen Basen rascher gereinigt werden können, aber mit Verlust, wenn man sie nach der ersten Ausfällung mit einer Lösung von 1 Thl. Kalihydrat in 16 Thln. Wasser behandelt, wodurch Gerbsäure und Extractabsatz ausgezogen werden. Aber darin löst sich auch ein wenig von den Basen auf. Das dabei ungelöst Zurückbleibende ist fast weifs und fertig für die Behandlung mit Aether.

Im Droguerichandel kommt ein fertig gebildetes schwefelsaures Salz vor, welches Bebeerusulfat genannt wird, und woraus die Basen mit Ammoniak gefällt werden können. Aber man erhält sie dabei mit der Gerbsäure der Rinde verunreinigt, von der sie dadurch befreit werden, dass man sie mit Kalkhydrat oder Bleioxyd zusammenreibt und die getrocknete Masse mit Alkohol auskocht, nach dessen Abdestillirung die Basen zurückbleiben.

Bebirin. Die wohl ausgetrocknete und zu Pulver geriebene Masse wird mehrere mal nach einander mit Aether ausgekocht, welcher frei von Alkohol und von Wasser sein muss, wodurch sich der gröfste Theil davon mit gelber Farbe auflöst. Das Bebirin ist schwer löslich in dem Aether, so dass die Behandlung damit fortgesetzt wird, bis derselbe nichts mehr davon auszieht. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt das Bebirin in Gestalt einer gelben Masse zurück, welche man noch einmal in Alkohol auflöst und mit Thierkohle behandelt, worauf man sie durch Verdunstung desselben in Gestalt einer canariengelben, amorphen Masse erhält, die sich in durchsichtigen, glänzenden Schuppen leicht vom Glase ablösen lässt.

Das Bebirin ist citrongelb, amorph, schmeckt stark und anhaltend bitter, etwas harzähnlich, und entwickelt beim Auflösen in Schwefelsäure einen etwas harzähnlichen Geruch. Es reagirt stark alkalisch, bedarf von kaltem Wasser 6650 Theile, um aufgelöst zu werden. Von wasserfreiem Alkohol bedarf es nur 5 Thle., und von Aether 13 Theile. Es wird auch von wasserhaltigem Alkohol aufgelöst.

Das Bebirin ist von Maclagan und Tilley analysirt wor-

den, welche auch das Atomgewicht desselben durch die Analyse des Platindoppelsalzes bestätigt haben. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	35	71,957		
Wasserstoff . .	40	6,831	Ammoniak	5,816
Stickstoff . . .	2	4,791	Paarling	94,184
Sauerstoff . . .	6	16,421		

Atomgewicht = 3653,86 . $NH^3 + C^{35}H^{34}O^6 =$ *be* Ak. Diese Zahlen sind vollkommen dieselben, wie die für Morphin, womit also das Bebirin, wenn die Analysen richtig sind, isomorph sein muss.

Die *Bebirinsalze* sind gelb und haben einen bitteren Geschmack. Sie lassen sich nicht zum Krystallisiren bringen, sondern sie bilden amorphe Massen. Das Bebirin-Chlorammonium giebt mit den Chloriden von Eisen, Kupfer, Quecksilber, Platin und Gold schwer lösliche Doppelsalze, die sich niederschlagen. Das Platindoppelsalz enthält 19,782 Proc. Platin. Diese Doppelsalze sind jedoch bis zu einem gewissen Grade in heifsem Wasser auflöslich, so wie auch in heifsem Alkohol, woraus sie sich dann beim Erkalten wieder absetzen, aber ohne das geringste Merkmal von Krystallisation.

Das *Bebirin wird leicht verwandelt* durch Salpetersäure. Vermischt man eine Lösung des schwefelsauren Salzes davon mit kalter Salpetersäure, so schlägt sich der gröfste Theil von dem Bebirin im veränderten Zustande nieder. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es in einen Körper verwandelt, welcher der Pikrinsalpetersäure sehr ähnlich ist.

Sepirin. Der in Aether unlösliche Theil wird in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, filtrirt und verdunstet, wodurch man das Sepirin in rothbraunen, glänzenden Schuppen ohne alle Merkmale von Krystallisation erhält. Es ist leicht löslich in Alkohol, auch wenn derselbe wasserhaltig ist, wenig löslich in Wasser. Seine Salze bleiben beim Verdunsten in Gestalt einer olivenbraunen, amorphen Masse zurück, die vom Glase in so glänzenden Schuppen abspringen, dass diese wohl für Krystallflitter genommen werden könnten.

Harmalin und Harmin.

Die Samen der Steppenraute, Peganum Harmala, einer Pflanze, welche ziemlich allgemein im südasiatischen Russland

vorkommt und daselbst als Farbepflanze angewandt wird, enthalten Pflanzenalkalien, welche an der Bildung des rothen Farbstoffs Theil nehmen. Sie sind von dieser Seite von Göbel und von Fritzsche studirt worden. Der letztere zeigte schon 1840 an, dass er in diesem Samen krystallisirende Körper gefunden habe, ohne jedoch die Natur derselben anzudeuten. 1841 machte Göbel bekannt, dass er in diesem Samen eine krystallisirende Salzbasis gefunden habe, welche er *Harmalin* nannte, und welche in einen rothen, färbenden, ebenfalls basischen Körper verwandelt werden könne, den er *Harmala* nannte. Er theilte eine kurze Beschreibung davon mit, die er weiter auszuführen beabsichtigte, was aber von ihm nicht geschehen ist. Dagegen hat Fritzsche seine Arbeit fortgesetzt und aufser dem von Göbel angegebenen Harmalin, welches er vollständig studirte und analysirte, noch ein anderes Pflanzenalkali darin gefunden und dieses *Harmin* genannt. Was ich hier über diese Basen anführen werde, ist gänzlich der Arbeit von Fritzsche entnommen.

Die Samen der Steppenraute enthalten diese Basen hauptsächlich in ihrer Schale und in der darunter liegenden Haut. Der Kern selbst enthält davon wenig oder nichts. Man zerreibt sie zu Pulver und zieht dieses mit Wasser aus, welches mit ein wenig Schwefelsäure oder mit Acetylsäure sauer gemacht worden ist, welche beiden Säuren mit diesen Basen sehr leicht lösliche Salze bilden. Aus der erhaltenen Lösung können die Basen allerdings durch Kali ausgefällt werden, aber dieses scheidet auch andere Stoffe mit ab, die von der Säure aufgelöst wurden. Fritzsche bedient sich daher eines anderen, von ihm erfundenen Verfahrens, welches sich darauf gründet, dass die Salze dieser Basen fast völlig unauflöslich sind in Wasser, welches eine gewisse Quantität Kochsalz oder salpetersaures Natron aufgelöst enthält. Die freie Säure wird zuerst so genau, wie dies ohne Fällung möglichst geschehen kann, mit kohlensaurem Natron gesättigt, und darauf der Flüssigkeit reines Kochsalz in kleinen Portionen nach einander hinzugesetzt. Wenn sich dann eine gewisse Menge von dem Kochsalz aufgelöst hat, so scheiden sich die Salze der beiden Basen ab. Das Salz, welches sich aus der Schwefelsäurelösung durch Kochsalz abscheidet, ist ein Chlorür, während das, welches sich durch salpetersaures Natron daraus abscheidet, sal-

tersaures Salz ist. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit werden dann durch Alkali phosphorsaure Erden niedergeschlagen.

Die ausgefällten Salze sind nicht farblos, sondern sie bilden ein braunes Krystallmehl. Der Niederschlag wird dann durch Waschen mit einer so starken Lösung von dem zur Ausfällung angewandten Salze, dass sie nichts von dem Niederderschlage auflöst, von der Mutterlauge befreit, und darauf in reinem Wasser aufgelöst, welches ein wenig von dem Färbenden ungelöst zurücklässt. Die Lösung ist dunkelgelb und man behandelt sie zur Entfernung des Restes von dem Farbstoffe im Sieden mit Thierkohle. Dabei wird jedoch die Flüssigkeit nicht farblos, weil auch das reine Harmalinsalz gelb ist. Waren die Basen mit verdünnter Acetylsäure ausgezogen, so darf die Flüssigkeit zur Entfärbung mit der Thierkohle nicht erhitzt werden, weil die Kohle sonst auch einen Theil von den Basen ausfällt, ohne dass das acetylsaure Salze für sich im Sieden getrübt wird.

Die Lösung des auf diese Weise gereinigten Salzes wird bis zu + 50° bis + 60° erhitzt und tropfenweise mit kaustischem Ammoniak vermischt, indem man fleifsig umrührt, bis gerade ein Niederschlag zu entstehen anfängt. Das Umrühren wird dann ununterbrochen fortgesetzt, wobei sich der Niederschlag sehr rasch vermehrt. Was jetzt niederfällt, ist Harmin. Setzt man aber die geringste Quantität von Ammoniak zu viel hinzu, so mischt sich demselben auch ein wenig Harmalin ein. Dies wird unter einem stark vergröfsernden Mikroskope entdeckt. Das Harmin bildet nur nadelförmige Krystalle, die sich bei einer hinreichenden Vergröfserung leicht von den Blättchen des eingemengten Harmalins unterscheiden lassen. War der fremde Farbstoff nicht richtig abgeschieden, so ist es schwieriger, auf diese Weise die Einmengung des Harmalins zu erkennen. Zeigen sich dann eingemengte Krystalle von Harmalin, so muss der Niederschlag in einigen Tropfen Säure wieder aufgelöst und die Fällung mit mehr Sorgfalt ausgeführt werden. Gewöhnlich glückt es jedoch, dass man sie genau trennt, worauf man das Harmalin allein mit Ammoniak im Ueberschuss ausfällt. Steht ein zu diesem Zweck hinreichend vergröfserndes, zusammengesetztes Mikroskop nicht zu Gebote, so muss eine andere Trennungsmethode gewählt werden, welche dann darin besteht, dass man die gemengten Basen in wenig Salz-

säure oder Acetylsäure, die mit ein wenig Alkohol verdünnt worden sind, auflöst und die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss vermischt. In sehr kurzer Zeit krystallisirt dann das Harmin in langen, prismatischen Nadeln heraus, und darauf setzt sich das Harmalin langsam in breiteren und blattähnlichen Krystallen ab. — Die Samen enthalten ungefähr $3\frac{1}{2}$ Proc. von diesen Basen, wovon das Harmalin etwa 2,2 und das Harmin 1,3 Proc. ausmacht.

Harmalin. Dieses Pflanzenalkali wurde von Göbel als braun gefärbt beschrieben, mit welcher Farbe es gewöhnlich auch erhalten wird. Aber es ist in seinem reinen Zustande farblos, wiewohl es wegen seiner leichten Verwandlung in der Luft schwierig ist, dasselbe farblos zu erhalten, wenigstens in fester Form.

Ammoniak schlägt es in Gestalt eines braunen krystallinischen Pulvers nieder. Dieses wird abgewaschen, mit Wasser angerührt und Acetylsäure in kleinen Portionen nach einander hinzugesetzt, bis sich der gröfste Theil von dem Harmalin aufgelöst hat. Durch völlige Sättigung der Säure mit Harmalin bleibt der gröfste Theil von dem braungefärbten Stoff mit dem Ueberschuss von Harmalin unaufgelöst. Die abfiltrirte Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit salpetersaurem Natron ausgefällt. Das dadurch abgeschiedene salpetersaure Harmalin wird mit einer starken Lösung von salpetersaurem Natron abgewaschen, darauf in Wasser aufgelöst, die Lösung in der Wärme mit Thierkohle behandelt, bis sie eine rein schwefelgelbe Farbe angenommen hat, dann filtrirt und noch warm mit Kalihydrat im Ueberschuss gefällt. War die Operation richtig ausgeführt worden, so schlägt sich das Harmalin farblos nieder, aber beim Filtriren und Waschen mit lufthaltigem Wasser fängt es an in's Braune überzugehen. Fällt der Niederschlag nicht farblos aus, so muss die Operation auf gleiche Weise wiederholt werden. Das farblose Harmalin wird mit ausgekochtem und in einem verschlossenen Gefäfse erkalteten Wasser ausgewaschen, stark ausgepresst und im luftleeren Raume getrocknet.

Das Ammoniak hat eine besondere Neigung, die Färbung des Harmalins zu beschleunigen. Es fällt zwar weifs nieder, aber es färbt sich selbst noch unter der Mutterlauge braun, und diese Farbe theilt sich auch der Flüssigkeit mit. Wird

dann das abgeschiedene und gewaschene Harmalin von dem Filtrum mit einer Säure abgelöst, so ist die Innenseite des Filtrums braun gefärbt. Fällt man eine verdünnte Lösung von einem Harmalinsalz mit kaustischem Ammoniak, indem man dieses langsam und unter fleifsigem Umrühren hinzusetzt, so dass die Fällung nicht auf einmal geschieht, so scheidet sich das Harmalin in bräunlichen Blättern oder Schuppen ab, welche Perlmutterglanz haben, und welche zuweilen eine Linie lang erhalten werden können.

Um das Harmalin in farblosen Krystallen zu erhalten, sind viele Umwege erforderlich. Nachdem man das mit Kali gefällte farblose Harmalin mit luftfreiem Wasser ausgewaschen hat, wird das Waschwasser daraus mit luftfreiem starken Alkohol verdrängt, die Masse in einen Glaskolben gelegt, darin mit mehr von demselben luftfreien Alkohol verdünnt und mit einem wohl schliefsenden Kork verschlossen, durch welchen der kurze Schenkel eines Hebers geht, dessen anderer Schenkel eine Länge hat, dass er einen Barometer bilden kann, und dessen Oeffnung mit Quecksilber abgesperrt wird. Der Kolben wird dann im Wasserbade erhitzt und der Alkohol kochen gelassen, bis alle Luft durch das Quecksilber ausgetrieben worden ist, wobei auch viel Alkohol diesen Weg geht und sich in dem längeren Schenkel condensirt. Dabei löst sich auch das Harmalin auf. Wenn man dann sieht, dass nur noch Alkoholdämpfe durch den längeren Schenkel gehen, so lässt man den Kolben langsam erkalten, wobei das Quecksilber in dem längeren Schenkel aufsteigt und das Eindringen der Luft verhindert.

Das Harmalin krystallisirt dabei, wenn alles richtig geschieht, in farblosen Rhombenoctaëdern, an welchen die stumpfen Spitzen durch Flächen ersetzt sind, welche häufig so breit werden, dass die Krystalle dadurch wie Blätter aussehen. Die spitzen Ecken des Rhombus sind ebenfalls durch Flächen ersetzt, aber die stumpfen durch eine schmale Kante, dadurch entstanden, dass die stumpfen Kanten durch schmale Flächen ersetzt sind, die hier zusammentreffen, die Ecken wegnehmen und Kanten bilden, wodurch es kommt, dass sich an dem Octaëder keine Ecke ausgebildet findet. Das Verhältniss der Achsen unter sich ist = 1 : 1,804 : 1,405.

Das Harmalin kann in einer höheren Temperatur einem Theil nach sublimirt werden, aber der gröfste Theil wird dabei zerstört. Einmal abgesetzt ist es wenig löslich in Wasser, aber beim Ausfällen aus seinen Salzen bleibt doch immer etwas davon in der Lösung zurück. Betrachtet man eine Lösung während der Fällung durch ein Alkali unter einem stark vergröfsernden Mikroskope, so zeigt es sich, dass das Harmalin zuerst die Form von ölartigen Tropfen annimmt, welche, wenn das Salz rein war, sich allmälig in Krystalle verwandeln. War aber das Salz braun, so geschieht dies sehr langsam, so dass die Tropfen beim Umrühren an den Rührstab ankleben, in Gestalt von harzähnlichen, mehr oder weniger weichen Klumpen, die allmälig krystallinisch werden. Aus diesem Grunde muss das Harmalin immer warm ausgefällt werden, weil dann die Tropfenform fast augenblicklich in die krystallinische übergeht. Das Harmalin löst sich auch sehr unbedeutend in kaltem Alkohol, so dass man damit das Wasser davon auswaschen kann; dagegen löst es sich reichlich in siedendem Alkohol, und schiefst daraus beim Erkalten in gröfseren Krystallen an, welche jedoch, wenn die Luft nicht vollkommen abgehalten wird, braun werden. Kocht man das in feinen Schuppen ausgefällte Harmalin mit weniger Alkohol, als worin es sich auflösen kann, so wird das ungelöste körnig. In Aether ist es wenig auflöslich und es wird dadurch aus einer gesättigten Lösung in Alkohol niedergeschlagen. Von frisch destillirtem Terpenthinöl oder Citronöl wird das Harmalin beim Sieden in geringer Menge aufgelöst, aber es färbt sich allmälig auch darin braun. Enthalten diese Oele Harz, so färben sie sich durch das Harmalin sogleich, das Terpenthinöl wird roth und das Citronöl braun. Rectificirtes Petroleum löst im Sieden ebenfalls ein wenig Harmalin, welches beim Erkalten daraus wieder anschiefst, aber weder das Oel noch die Krystalle färben sich, nicht einmal, wenn man sie längere Zeit mit der Luft in Berührung lässt.

Das Harmalin wurde zuerst von Varrentrapp und Will analysirt; es war von Göbel's Bereitung. Ihre procentischen Zahlen fielen fast ganz richtig aus, aber die von ihnen danach berechnete Formel $= C^{24}H^{26}N^{4}O$ war nicht richtig. Fritzsche analysirte nachher sowohl das Harmalin, als auch das Harmalin-Chlorammonium und das Doppelsalz mit Platinchlo-

rid, woraus eine andere Formel folgt. Nach diesen Analysen besteht es aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	27	73,672		
Wasserstoff . .	28	6,346	Ammoniak	7,719
Stickstoff . . .	4	12,717	Paarling	92,281
Sauerstoff . . .	2	7,265		

Atomgewicht = 2753,08 . $NH^3 + C^{27}H^{22}N^2O^2$ = *hml* Ak.

Die *Harmalinsalze* haben im reinen Zustande eine schwefelgelbe Farbe und einen bitteren Geschmack. Ihre Lösung in Wasser ist ebenfalls schwefelgelb.

Harmalin-Chlorammonium, *hml* Am Gl, wird am besten erhalten, wenn man Salzsäure in eine Lösung von acetylsaurem Harmalinammoniumoxyd tropft, wobei die neue Verbindung niederfällt, wenn eine hinreichende Quantität von Salzsäure hinzugekommen ist. Hat das gefällte Salz keine richtige rein gelbe Farbe, so lässt man es auf einem Filtrum abtropfen und löst es wieder in reinem Wasser auf, wobei das Färbende auf dem Papier zurückbleibt. Das Salz wird dann von Neuem mit starker Salzsäure ausgefällt, wobei der Rest des Färbenden in der Säure aufgelöst bleibt. Man lässt es dann auf Löschpapier abtropfen und trocknet es im luftleeren Raume über ungelöschtem Kalk. Es muss sorgfältig gegen Dämpfe von Ammoniak geschützt werden, indem es schon durch Spuren davon braun gefärbt wird. Es bildet feine, gelbe, prismatische Nadeln, welche 4 At. oder 12,3 Proc. Krystallwasser enthalten, von dem ein Theil schon in gelinder Wärme weggeht, und der Rest bei + 100°. Es ist in der Wärme viel leichter löslich, sowohl in Wasser als auch in Alkohol, und es schiefst aus beiden beim Erkalten in feinen gelben Nadeln an. Das Harmalin treibt im Sieden Ammoniak aus Salmiak aus. Beim Kochen des braunen Harmalins mit einer Lösung von Salmiak bleibt der gröfste Theil von dem Farbstoff ungelöst zurück, und aus der erkaltenden Flüssigkeit schiefst Harmalin-Chlorammonium mit rein gelber Farbe an.

Harmalinammonium-Platinchlorid, *hml* Am Gl + Pt Gl^2, fällt beim Vermischen der Salze in hellgelben Flocken nieder, die sich allmälig in mikroskopische Blätter verwandeln, welche nach dem Waschen und Trocknen ein leichtes gelbes Pulver bilden, welches 23,127 Proc. Platin enthält.

Harmalinammonium-Quecksilberchlorid schlägt sich beim Vermischen beider Salze in hellen Flocken nieder. Aus warm vermischten Lösungen setzt es sich beim Erkalten in feinen prismatischen Nadeln ab.

Harmalin-Bromammonium, *hml* Am Br, wird wie das Harmalin-Chlorammonium erhalten, dem es auch im Ansehen, in der Form und in den Eigenschaften ganz ähnlich ist.

Harmalin-Jodammonium, *hml* Am I, fällt aus einer Lösung von acetylsaurem Harmalinammoniumoxyd nieder, wenn man Jodkalium hineintropft, in feinen citrongelben Krystallen, welche so schwer löslich sind, dass sie ohne grofsen Verlust mit kaltem Wasser gewaschen werden können.

Harmalin-Cyanammonium scheint nicht für sich zu existiren, denn wenn man die Harmalinsalze in Auflösung entweder mit Cyanwasserstoffsäure oder mit Cyankalium vermischt, so scheidet sich ein eigenthümlicher Körper ab, welcher jedoch die Grundstoffe im richtigen Verhältnisse enthält. Er ist noch nicht gehörig studirt worden, aber er gleicht eher einer neu gebildeten Basis, in welche die Bestandtheile des Cyans eingetreten sind, indem er sich mit Salzsäure zu einem krystallisirenden Salze vereinigt, woraus jedoch leicht Cyanwasserstoffsäure abgeschieden werden kann, mit Zurücklassung von Harmalin-Chlorammonium.

Harmalinammonium-Eisencyanür wird erhalten, wenn man in eine schwache siedend heifse Lösung von Kalium-Eisencyanür eine ebenfalls schwache und warme Lösung von Harmalin-Chlorammonium tropft, wobei sich sogleich ein Theil des Salzes ziegelroth und krystallinisch abscheidet und der Rest nachher allmälig in etwas gröfseren Krystallen anschiefst. Die erkaltete Flüssigkeit enthält kein Harmalin mehr, wenn das Kalium-Eisencyanür im Ueberschuss vorhanden war.

Harmalinammonium-Eisencyanid bildet sich auf ähnliche Weise mit Kalium-Eisencyanid. Die neue Verbindung fällt nicht nieder, sondern sie setzt sich erst beim Erkalten in feinen, dunkel grünbraunen Prismen ab. Aus kalten Lösungen scheiden sich ölähnliche Körper ab, die allmälig krystallinisch erstarren. Das Harmalin wird völlig ausgefällt. Salzsäure vereinigt sich mit dem Harmalin in diesen beiden Salzen und scheidet Wasserstoff-Eisencyanür oder Wasserstoff-Eisencyanid ab.

Harmalin-Rhodanammonium schlägt sich auf ähnliche Weise

nieder, wenn Rhodankalium hinzugemischt wird, in feinen hellgelben Krystallen. Löst man diese in siedendem Wasser auf, so schiefst daraus das Salz beim Erkalten in feinen platten, seideglänzenden Nadeln wieder an, welche nach dem Trocknen eine zusammengefilzte, glänzende Masse bilden.

Schwefelsaures Harmalinammoniumoxyd, $hml\,\dot{A}m\,\dddot{S}$, wird erhalten, wenn man die Säure mit Harmalin im Ueberschuss sättigt. Beim Verdunsten im Exsiccator schiefst es in gelben, strahligen Krystallen an, und beim Verdunsten in der Wärme bildet es einen gelben durchsichtigen Firniss. Mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure wird ein in Wasser leicht lösliches Salz erhalten, welches in gelben Nadeln anschiefst.

Schwefligsaures Harmalinammoniumoxyd bildet sich, wenn man concentrirte schweflige Säure mit Harmalin sättigt, wobei sich ein Theil in Gestalt eines gelben Pulvers abscheidet, während der gröfste Theil in der Lösung bleibt, die im luftleeren Raume zu einem gelben Firniss eintrocknet, ohne alle Merkmale von Krystallisation.

Salpetersaures Harmalinammoniumoxyd, $hml\,\dot{A}m\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, ist leicht löslich in Wasser und schiefst daraus in Nadeln an. Es wird aus seiner Lösung sowohl durch freie Salpetersäure als auch durch salpetersaures Ammoniumoxyd niedergeschlagen. Mit der freien Salpetersäure darf es jedoch nicht lange Zeit in Berührung gelassen werden.

Phosphorsaures Harmalinammoniumoxyd, $hml\,\dot{A}m^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{H}$, wird durch Sieden von Phosphorsäure mit Harmalin im Ueberschuss gebildet. Beim Erkalten schiefst ein Theil in nadelförmigen Krystallen an und der Rest erst nach dem Verdunsten. Freie Phosphorsäure fällt es aus der Lösung.

Kohlensaures Harmalinammoniumoxyd. Aus der Lösung des acetylsauren Salzes fällt kohlensaures Kali nur Harmalin. Wird aber eine concentrirte Lösung von dem acetylsauren Salze mit einer gesättigten Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali vermischt, so bilden sich darin bald nachher einige Krystallnadeln, welche zweifach-kohlensaures Harmalinammoniumoxyd sind. Das Salz hat übrigens wenig Bestand. Es kann mit eiskaltem Wasser gewaschen, zwischen Löschpapier ausgepresst und in der Luft völlig ausgetrocknet werden. Lässt man aber das noch feuchte Salz in der Luft oder unter Wasser liegen, so geht Kohlensäure

weg, während Krystalle von Harmalin gebildet werden, welche viel gröfser sind, wie die von dem kohlensauren Salze.

Oxalsaures Harmalinammoniumoxyd, $hml\,\dot{A}m\ddot{C}$, wird erhalten, wenn man einen Ueberschuss von Harmalin mit einer Lösung von Oxalsäure digerirt. Aus der heifs filtrirten Lösung schiefst das Salz beim Erkalten in Nadeln an. Oxalsäure fällt aus der Lösung dieses Salzes ein saures Salz in Nadeln.

Acetylsaures Harmalinammoniumoxyd, $hml\,\dot{A}m\overline{A}c$, ist äufserst leicht löslich und erstarrt bei Syrupdicke krystallinisch, ohne erst einzelne Krystalle zu bilden. Aus der Lösung fällt im Sieden Harmalin nieder, und beim Verdunsten in der Wärme geht Acetylsäure weg, so dass das Salz beim Wiederauflösen Harmalin zurücklässt.

Chromsaures Harmalinammoniumoxyd. a) *Neutrales*, $hml\,\dot{A}m\ddot{Cr}$, schlägt sich aus der Lösung von einem neutralen Harmalinsalz durch chromsaures Kali nieder. Die Flüssigkeiten dürfen weder verdünnt noch warm sein, indem sonst Harmalin niederfällt, während zweifach-chromsaures Kali entsteht. Das Harmalin scheidet sich dann gewöhnlich in Gestalt eines Oels ab. Vermischt man eine in der Kälte gesättigte Lösung von neutralem chromsauren Kali mit einer starken Lösung von dem acetylsauren Harmalinsalze, so schlägt sich immer ein wenig Harmalin nieder, welches abfiltrirt werden muss, bevor mehr hinzugesetzt wird. Dabei entsteht dann kein Niederschlag, aber nach einer Weile setzt sich das neutrale Harmalinsalz in kleinen hellgelben Krystallen ab. Legt man Krystalle von dem chromsauren Salze in eine starke Lösung von dem acetylsauren Salze, so trübt sich die Flüssigkeit ringsum die Krystalle, was aber beim Umrühren verschwindet. Hat dann die Flüssigkeit von dem eingelegten festen Salze so viel aufgelöst, als sie kann, so scheidet sich, wenn mehr hinzukommt, eine dickflüssige Masse ab, welche an dem Rührstabe haftet, so wie sie sich auch an dem Glase befestigt. Man giefst dann die Flüssigkeit ab und löst die dicke Masse in wenigem Wasser auf, welches ein wenig Harmalin zurücklässt, welches abgeschieden wird. In der Ruhe setzt sich dann nachher das chromsaure Harmalinsalz in Krystallen ab, unter denen man einige von Harmalin unterscheidet. Am besten ist es, die Lösung zu der abgegossenen Mutterlauge zurück zu giefsen, welche nun die Löslichkeit des Salzes vermindert, so dass es dann rein in platt-

gedrückten Nadeln anschiefst. Einmal krystallisirt, ist es so schwer löslich geworden, dass es mit Wasser ausgewaschen werden kann. Fritzsche bemerkt, dass das Harmalin, so wie auch dieses Salz davon, zwei isomerische Modificationen zu haben scheine, von denen die eine amorph, ölähnlich und leichter löslich, die andere aber krystallisirt und wenig löslich sei. Lässt man das amorphe Magma von dem chromsauren Salze, welches sich so leicht in Wasser auflöst, längere Zeit liegen, so geht es in die krystallinische über, worauf es sich nicht mehr in kaltem Wasser auflöst.

b) *Zweifach*, $hml\ \dot{A}m\dddot{C}r^2$, schlägt sich sogleich nieder, wenn man zweifach-chromsaures Kali anwendet, wiewohl das Absetzen dann noch einige Augenblicke fortdauert. Es bildet sehr kleine büschelförmige Krystalle von orangerother Farbe. Die darüberstehende Flüssigkeit enthält kaum noch eine Spur von Harmelin. Das Salz ist ganz wasserfrei und verträgt + 120°, ohne zersetzt zu werden. In höherer Temperatur wird es zersetzt und in Harmin verwandelt, welches sich sublimirt, mit Zurücklassung eines dunkelgefärbten chromhaltigen Rückstandes. Von siedendem, mit Wasser vermischtem Alkohol wird es aufgelöst, und beim Erkalten schiefst es daraus in feinen Krystallen an.

Harmalinschwefelammonium, $hml\,\acute{A}m$ oder $hml\,\acute{A}m\acute{H}$. Wird eine starke und mit Schwefelwasserstoff gehörig gesättigte Lösung von Ammoniumsulfhydrat mit einer starken Lösung von acetylsaurem Harmalinammoniumoxyd vermischt, so scheidet sich diese Verbindung in feinen prismatischen Krystallen ab, die sich in einem wohlverschlossenen Gefäfse in der Mutterlauge gut erhalten, welche sich aber beim Zutritt der Luft unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Harmalin verwandeln. Werden die Krystalle sogleich abfiltrirt und mit Wasser behandelt, so löst sich ein Theil davon auf mit Zurücklassung von Harmalin und mit dem Geruch nach freiem Schwefelwasserstoff. Diese Lösung setzt, wenn sie nicht gar zu verdünnt ist, dieselben Krystalle wieder ab, wenn man sie mit der Mutterlauge vermischt; war sie aber zu verdünnt, so scheidet sich allmälig nur Harmalin daraus ab. Diese leichte Veränderlichkeit gestattete nicht zu erforschen, welche von den angeführten Formeln die richtige ist. Die gröfsere Wahrscheinlichkeit ist jedoch für die letztere.

Vermischt man die Lösung eines Harmalinsalzes mit einer Lösung von Schwefelnatrium (die Schwefelungsstufe ist nicht angegeben worden), so setzen sich dunkel orangegelbe Krystalle aus einer hellgelben Flüssigkeit ab. Aus diesen Krystallen ziehen Säuren Harmalin aus mit Zurücklassung eines Schwefelskeletts, was wohl auf ein Multisulfuretum von Harmalinammonium deutet.

Die Verwandlungen des Harmalins sind noch wenig studirt worden. Wir haben gesehen, dass es in der Luft braun wird und einen braunen Körper bildet, welcher einer huminartigen Säure sehr ähnlich ist, die hartnäckig dem freien Alkali anhängt.

Fritzsche hat gefunden, dass Salpetersäure und Chromsäure das Harmalin in Harmin und unter gewissen Umständen in Chrysoharmin verwandeln.

Harmin. Diese Basis wurde von Fritzsche zuerst als Verwandlungsproduct vom Harmalin durch Salpetersäure oder Chromsäure entdeckt, wobei er sie *Leukoharmin* nannte, welchen Namen er nachher, wie bereits angeführt wurde, in *Harmin* umänderte. Sie ist sehr unvollständig studirt worden, so dass nur wenig darüber angeführt werden kann. Ihre Bereitung aus dem Samen der Steppenraute ist im Vorhergehenden mitgetheilt worden.

Sie bildet sich, wenn man Harmalin mit einer kleinen Quantität Salpetersäure kocht, die Flüssigkeit durch Verdunsten concentrirt und dann mit concentrirter Salpetersäure vermischt, welche salpetersaures Harmalin als unlöslich in dem Ueberschuss von dieser Säure ausfällt.

Aus zweifach-chromsaurem Harmalin wird es erhalten, wenn man es einer etwas erhöhten Temperatur aussetzt, wodurch sich das Salz in eine dunkle poröse Masse verwandelt. Das Gefäfs wird dabei bedeckt, um ein wenig Harmin aufzufangen, welches sich dabei sublimiren kann. Aus der zurückbleibenden Masse wird das Harmin mit siedendem Alkohohl ausgezogen, aus dem es dann anschiefst.

Das Harmin ist farblos und krystallisirt in Nadeln. Es lässt sich einem guten Theil nach unzerstört sublimiren, ist wenig oder nicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, aber viel mehr in siedendem als in kaltem. Fritzsche fand es zusammengesetzt aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	27	74,346
Wasserstoff . .	24	5,490
Stickstoff . . .	4	12,833
Sauerstoff. . .	2	7,331

Atomgewicht = 2728,12 . $NH^3 + C^{27}H^{18}N^2O^2$ = *hrm* Ak. Es unterscheidet sich also vom Harmalin nur durch zwei Aequivalente Wasserstoff, welche in dem Paarlinge weniger enthalten sind, woraus die Bildung desselben durch den Einfluss oxydirender Säuren leicht erklärt wird.

Die Salze davon sind farblos und von bitterem Geschmack. Sie werden durch freie Säuren und durch dieselben Salze aus ihren Auflösungen gefällt, wie die Harmalinsalze, aber sie sind im Uebrigen noch nicht studirt worden.

Als Verwandlungsproduct des Harmalins hat Fritzsche noch eine andere Base kurz beschrieben, von ihm genannt:

Chrysoharmin. Sie wird erhalten, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Harmalin in Wasser zuerst mit Alkohol und darauf allmälig mit starker Salpetersäure vermischt, wodurch ein reichlicher gelber Niederschlag entsteht, der ein Salz von der neuen Base ist. Derselbe wird mit Alkohol gewaschen, in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Ammoniak gefällt; der entstandene Niederschlag ist reines Chrysoharmin, welches eine goldgelbe Farbe hat. Diese Base ist von den beiden anderen leicht dadurch zu unterscheiden, dass ihr schwefelsaures Salz sehr wenig löslich ist in einer Flüssigkeit, welche freie Schwefelsäure enthält, und dass sie also ausgefällt wird, wenn man diese Säure hinzusetzt, während die Sulfate der anderen Basen aufgelöst bleiben.

Noch eine andere Base ist sowohl von Göbel als auch von Fritzsche angegeben worden. Sie ist ein Verwandlungsproduct der in den Samen der Steppenraute vorhandenen Basen, hat eine rothe Farbe und bildet den Farbstoff der Pflanze. Göbel gab ihr den unpassenden Namen *Harmala*, Fritzsche nennt sie:

Porphyrharmin, von πορφύρεος, roth. Man füllt eine Flasche mit dem Samen bis an den Hals voll, giefst Alkohol darauf, so dass dieser gerade die oberste Schicht des Samens bedeckt, und lässt dann die Flasche so stehen, mit der Beachtung, dass der Alkohol von Zeit zu Zeit ersetzt wird, in dem Mafse, wie

er verdunstet. Nachdem sich dann die rothe Base gebildet hat, kann sie durch Zusatz einer Säure zu dem Alkohol aus dem Samen ausgezogen werden; wird aber der Alkohol abdestillirt, so geht die schöne Purpurfarbe der Lösung verloren und sie wird braunroth. Wird der Alkohol ohne den Zusatz von Säure abgegossen und der Same dann mit Säure und Wasser behandelt, so wird zwar die rothe Base nicht völlig ausgezogen, aber man kann durch Ammoniak aus der sauren Wasserlösung die Base in schönen purpurrothen Flocken ausfällen. Es ist jedoch schwierig, sie dabei völlig frei von eingemengtem Harmalin zu bekommen.

Diese Base ist im Uebrigen noch so gut wie ganz unbekannt. Sie bildet mit Basen rothe Salze und lässt sich wie Farbstoff auf Zeugen befestigen, so wohl mit als ohne Beizen. Sie giebt echte rothe Farben von Ponceauroth bis Rosenroth.

Pflanzenbasen in der Eschscholzia californica.

Bei Untersuchung der Eschscholzia californica fand Walz 1844 drei eigenthümliche Pflanzenalkalien, welche er beschrieben aber nicht mit besonderen Namen bezeichnet hat.

1. *Pflanzenbase, welche rothe Salze giebt,* wird auf folgende Weise erhalten: Die trockene Wurzel wird vollständig mit einem Gemenge von Acetylsäure und Wasser ausgezogen, die rothe Lösung verdunstet, bis sie das vierfache Volum von der angewandten Wurzel hat, filtrirt, wenn es erforderlich ist, und mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag, welcher eine eigenthümliche violette Farbe hat, wird wohl ausgewaschen, gelinde ausgetrocknet und dann mit Aether ausgezogen. Die Aetherlösungen werden vermischt und Salzsäuregas hineingeleitet, so lange dadurch ein hochrother Niederschlag hervorgebracht wird, den man auf ein Filtrum nimmt und mit Aether abwäscht. Darauf löst man ihn in Wasser, welches unter Abscheidung von Harz eine blutrothe Lösung bildet, aus welcher die Base mit Ammoniak niedergeschlagen wird, die man wieder in Aether auflöst und mit Salzsäure daraus niederschlägt, von der sie dann wieder mit Ammoniak abgeschieden und mit Wasser ausgewaschen wird. Wenn dieses dann farblos und geschmacklos durchgeht, so ist die Base rein, sonst muss die obige Behandlung damit wiederholt werden. So gereinigt bildet sie ein grauweifses,

schwach violettes Pulver, welches mit Säuren hochrothe, krystallisirende Salze giebt.

2. *Farblose, scharfe, in Aether lösliche Pflanzenbase.* Diese wird aus der Pflanze selbst auf ähnliche Weise durch Acetylsäure und Wasser ausgezogen und dann durch Ammoniak niedergeschlagen. Sie wird mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, so lange dieses noch eine Farbe davon annimmt. Nach diesem Auswaschen wird sie getrocknet und in Aether aufgelöst, wobei noch mehr von einem färbenden Stoff ungelöst zurückbleibt. Der Aether wird wieder abdestillirt, der Rückstand in Acetylsäure aufgelöst und aus dieser Lösung durch Ammoniak gefällt, womit der Niederschlag digerirt wird. Der gewaschene Niederschlag wird in einer Säure aufgelöst, mit Thierkohle behandelt, filtrirt und von Neuem ausgefällt. Diese Basis ist dann ein weifses, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich in Alkohol und in Aether auflöst und in diesen Lösungen einen sehr bitteren Gesckmack hat. Sie giebt farblose Salze, welche einen bitteren und zugleich scharfen Geschmack haben.

3. *Farblose, bittere, in Wasser lösliche Pflanzenbase, welche durch Schwefelsäure violett wird.* Sie wird aus den Flüssigkeiten erhalten, woraus die vorhergehenden Basen gefällt, so wie aus dem Wasser, womit die Basen ausgewaschen wurden. Nachdem diese Flüssigkeiten gesammelt und genau mit Acetylsäure neutralisirt worden sind, wird die Pflanzenbase durch Gallusgerbsäure daraus niedergeschlagen, der gewaschene und getrocknete Niederschlag in Alkohol von 0,840 specif. Gewicht aufgelöst, die Lösung mit Kalkhydrat digerirt, dann die Flüssigkeit abgegossen und das Hydrat mit mehr Alkohohl digerirt, so lange eine neue Portion Alkohol noch etwas davon auflöst. Die Alkohollösungen, welche alkalisch reagiren, werden vermischt und Kohlensäuregas hineingeleitet, so lange sich noch etwas dadurch niederschlägt. Dann wird der kohlensaure Kalk abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit siedendem destillirten Wasser ausgezogen, worin ungelöst zurückbleibt, was von den beiden vorhergehenden Basen noch eingemengt sein konnte. Was das Wasser nun ausgezogen hat, ist ein wenig gefärbt. Die Lösung wird bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand in Aether aufgelöst, welcher das Färbende ungelöst zurücklässt. Beim Verdunsten des Aethers schiefst die Basis daraus an. Beim gelinden Erhitzen fliefst sie

wie ein Harz zusammen. In diesem Zustande ist sie ziemlich löslich in Wasser, und diese Lösung hat einen starken, widrig bitteren Geshmack. Walz führt an, dass die Basis aus einer concentrirten Lösung in Wasser durch Ammoniak in weifsen Flocken reichlich gefällt werde. Dies verhält sich wie ein Salz, und es sieht danach aus, als enthielte die so bereitete Base noch eine Säure, von der sie durch das Ammoniak abgeschieden würde, wodurch sie sich aber nicht niederschlägt, so lange die Lösung so verdünnt ist, dass die freigemachte Base darin aufgelöst bleiben kann. Sie löst sich in Alkohol und in Aether, und die Lösungen darin haben denselben Geschmack, wie die Lösung in Wasser. Mit Säuren bildet sie leicht lösliche Salze, welche die charakteristische Reaction haben, durch hinzugesetzte Schwefelsäure, selbst wenn die Lösung nur ein Procent davon enthält, eine prächtig violette Farbe anzunehmen.

Berberin und Berbin.

In dem Berberisstrauch und besonders in seiner Wurzel sind zwei Pflanzenalkalien enthalten, von denen die eine 1831 von Buchner d. Aelt. und Herberger entdeckt und 1835 vollständiger beschrieben, jedoch als eine Untersäure betrachtet und *Berberin* genannt wurde. Die zweite wurde 1836 von Polex entdeckt, welcher sie *Oxyacanthin* nannte, welchen Namen wir in *Berbin* umändern wollen.

Das Berberin wird auf folgende Weise erhalten: Man übergiefst die zerschnittene Wurzel mit siedendem Wasser, und digerirt sie damit einige Stunden lang. Dann wird die Infusion abgegossen und neues siedendes Wasser aufgegeben, und dieses noch einmal wiederholt. Die Flüssigkeiten werden zur dünnen Extractconsistenz verdunstet und dieses Extract zu wiederholten Malen mit 82procentigem Alkohol behandelt, so lange dieser noch einen bitteren Geschmack davon annimmt. Dann wird der Alkohol gröfstentheils abdestillirt und der Rückstand 24 Stunden lang an einen kalten Ort gestellt. Dabei scheidet sich das Berberin in federförmigen Krystallen ab, von denen man die schmierige Mutterlauge auf Leinen abtropfen lässt, worauf man die Krystalle mit wenigem kaltem Wasser abwäscht. Hierauf wird das Berberin in siedendem Wasser aufgelöst, aus welcher gesättigten Lösung es sich dann beim Er-

kalten absetzt. Aus den Waschwassern und der Mutterlauge wird durch erneuerte Concentrirung noch eine Portion von Berberin erhalten. Um es völlig rein zu bekommen, muss es in siedendem Alkohol bis zur Sättigung aufgelöst werden, woraus es dann beim Erkalten wieder anschiefst. Dieses Umkrystallisiren muss nöthigenfalls wiederholt werden. Die Krystalle werden mit kaltem Spiritus gewaschen und getrocknet. Die frische Wurzel liefert 1,3 Proc. Berberin.

In diesem Zustande ist das Berberin ein lockeres, schön hellgelbes Pulver, welches aus feinen, seideglänzenden Nadeln besteht, die um so gröfser werden, je langsamer man die Lösung erkalten lässt. Es ist geruchlos, besitzt aber einen starken, lange anhaltenden bitteren Geschmack. Bis zu + 100° erhitzt giebt es Wasser und wird röthlich, nimmt aber beim Erkalten seine gelbe Farbe wieder an. Beim stärkeren Erhitzen wird es braun. Bei + 130° schmilzt es unter Aufblähen, bei + 160° bis + 200° entwickelt es den Geruch nach angebranntem Horn, und lässt eine schwer verbrennbare Kohle zurück. Bei der trockenen Destillation liefert es eine gelbe Flüssigkeit, welche Ammoniak enthält. 500 Thle. Wasser von + 12° lösen 1 Thl. Berberin mit gelber Farbe auf. In warmem Wasser ist es nach allen Verhältnissen auflöslich. Eine schwächere Lösung ist gelb, eine concentrirtere gelbbraun. Seine Lösungen reagiren auf Lackmus und andere Pflanzenfarben nicht. 1 Thl. Berberin bedarf 250 Thle. kalten Alkohols zur Auflösung; von siedendem wird es in weit gröfserer Menge aufgelöst, worauf es aber beim Erkalten wieder auskrystallisirt. In Aether ist es unlöslich, so wie auch in Schwefelkohlenstoff, Petroleum und in rectificirtem Brandöl. Von Lavendelöl, Terpenthinöl und fetten Oelen wird es aber, besonders unter Beihülfe von Wärme, aufgelöst.

Da Buchner und Herberger das Berberin als eine schwache Säure, als eine Untersäure, wie sie es nennen, betrachteten, wobei sie die Beschaffenheit der Verbindungen des Berberins mit Säuren oder seine eigentlichen Salze übersahen, welche die Eigenschaft besitzen, aus ihren Lösungen in Wasser durch freie Säuren gefällt zu werden, weil sie in freien Säuren unauflöslich sind, so konnten ihre Versuche zu keinem richtigen Begriff von der Natur des Berberins führen. Das durch eine Säure ausgefällte Salz hielten sie für Berberin. Sie fanden, dass ein solches Berberin nach dem Auflösen in Wasser durch

alkalische Erden ausgefällt wurde, und daraus zogen sie den Schluss, dass sich das Berberin mit der Erde zu einem schwer löslichen Salz vereinigt habe, worin das Berberin die Säure sei, während sich die Erde mit der Säure in dem Berberinsalze vereinigt und aus diesem Grunde das Berberin ausgefällt hätte. Sie fanden ferner, dass wenn die Lösung des Berberins in Wasser mit einer Lösung von einem Metallsalz vermischt wurde, Niederschläge enstanden, welche sie als Verbindungen ihrer Untersäure mit Metalloxyden betrachteten, während sie Verbindungen von dem Metalloxydsalz mit Berberinammoniak sind, wie sie die meisten Pflanzenalkalien hervorbringen. Das Fehlerhafte in diesen Schlüssen wurde 1846 von Fleitmann dargelegt durch eine ausführlichere Untersuchung des Berberins, bei der er zeigte, dass es alle Eigenschaften eines wohl charakterisirten Pflanzenalkali's besitzt, wiewohl ihm die Eigenschaft mangelt, eine alkalische Reaction auf Pflanzenfarben hervorzubringen.

Fleitmann bereitet das Berberin aus dem nach dem vorhin angeführten Verfahren dargestellten, welches durch Ausfällen mit Salzsäure in Gestalt von Berberin-Chlorammonium erhalten wird. Dieses Salz wird mit verdünnter Schwefelsäure im geringen Ueberschuss behandelt, indem man es damit verdunstet, bis alle Salzsäure daraus entfernt worden ist. Das schwefelsaure Salz wird dann aufgelöst, die Lösung mit Barytwasser vermischt, so lange sich schwefelsaure Baryterde niederschlägt und bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Das abgeschiedene Berberin bleibt in dem Wasser aufgelöst und bildet damit eine dunkelrothe Auflösung. Der Ueberschuss von Baryt wird durch Kohlensäuregas niedergeschlagen, indem man dieses hineinleitet, und die Flüssigkeit dann im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird im Sieden mit starkem Alkohol behandelt, welcher nur in einer so grofsen Quantität angewandt wird, dass man eine concentrirte Lösung erhält, und aus dieser wird dann das Berberin durch Aether abgeschieden. Der Niederschlag wird mit Aether gewaschen, dann in siedendem Wasser aufgelöst und daraus anschiefsen gelassen.

Die so erhaltenen Krystalle enthalten viel Krystallwasser; sie verlieren bei + 100° bis zu 19,4 Procent, wobei der Rückstand rothbraun wird, der aber in der Luft das Wasser wieder aufnimmt und seine gelbe Farbe wieder bekommt. Beim

Erhitzen bis zu + 120° schmilzt es, ohne mehr Wasser zu verlieren, als bei + 100° wegging. Nachher erstarrt es harzähnlich. Bei der Analyse zeigte es sich, dass das Berberin im geschmolzenen Zustande noch 2 At. Wasser zurückhält, aber es glückte Fleitmann nicht mit Sicherheit zu bestimmen, ob sich diese daraus in höherer Temperatur austreiben lassen, ohne dass eine Zersetzung stattfindet.

Fleitmann hat zur Bestimmung der Zusammensetzung und der Sättigungscapacität des Berberins das bei + 100° getrocknete Berberin, das Berberin-Chlorammonium und das Doppelsalz mit Platinchlorid analysirt. Nach diesen Analysen besteht es aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	42	70,824
Wasserstoff . .	36	5,043
Stickstoff . . .	2	3,930
Sauerstoff . . .	9	20,203

Atomgewicht = 4454,74 . $NH^3 + C^{42}H^{30}O^9$ = *bbr* Ak. Das bei + 100° getrocknete rothbraune Berberin ist *bbr* $\dot{A}m\dot{H}$, d. h. Berberinammoniumoxydhydrat. Das krystallisirte gelbe enthält aufserdem noch 10 At. Krystallwasser = 19,4 Proc., welche bei + 100° weggehen.

Die Berberinsalze sind gelb und krystallisiren leicht. Sie erhalten sich gut in der Luft, sowohl in Auflösung als auch in fester Form, und das Berberin ist so wenig oxydirbar, dass es sich mit Chlorsäure zu einem neutralen Salze vereinigen lässt. Die Salze lösen sich leicht in Wasser, aber sie werden daraus, gleichwie die Harmalinsalze, ausgefällt, sowohl wenn man die Lösung mit freier Säure vermischt, als auch wenn sich ein Salz mit alkalischer Basis in der Flüssigkeit aufgelöst befindet oder darin aufgelöst wird. Eine leichte Bereitungsmethode der Berberinsalze von den meisten Säuren besteht demnach darin, dass man eine Lösung von Berberin-Chlorammonium in Wasser mit einem Kalisalze von der Säure vermischt, mit welcher das Berberin verbunden werden soll, wobei dann das in der Flüssigkeit gebildete Chlorkalium das neu entstandene Salz ausfällt, auch wenn es sonst in reinem Wasser auflöslich ist.

Berberin-Chlorammonium, *bbr* Am Gl + 6 $\dot{H}$, wird durch Sättigen der Säure mit Berberin erhalten. Es schiefst aus einer warmen concentrirten Lösung in feinen gelben Nadeln an, welche

einen schwachen Stich in's Rothe haben. Bei + 100° verliert das Salz 5 At. oder 8,65 Proc. Wasser, aber das letzte Atom geht noch nicht bei + 120° daraus weg. Die Auflösung dieses Salzes in Wasser erstarrt zu einer Masse von feinen Krystallen, wenn man sie mit einer gewissen Menge von Salzsäure vermischt.

Berberinammonium - Platinchlorid, *bbr* Am Gl + Pt Gl², schlägt sich in hellgelben Flocken nieder, wenn man beide Salze vermischt, und es ist so wenig löslich in Wasser, dass es damit ohne bemerkenswerthen Verlust ausgewaschen werden kann. Es ist wasserfrei. Der Platingehalt beträgt 17,529 Proc. In feuchter Luft bekommt es in Folge einer zerstörenden Einwirkung der Luft allmälig eine schmutzige Farbe.

Mit dem gröfseren Theil der Chlorverbindungen von Metallen giebt das Berberin gelbe Niederschläge, welche wenig in Wasser auflöslich sind. Von gefärbten Metallsalzen, z. B. von Kupfer und Nickel, werden sie grün. Sie sind Verbindungen vom Metallsalz mit Berberinammoniak.

Wird die Lösung von Berberin - Chlorammonium mit den Lösungen von Bromkalium oder Jodkalium oder Cyankalium vermischt, so schlagen sich die Verbindungen von Berberinammonium mit diesen Salzbildern in Gestalt von gelben Flocken nieder. Durch Kaliumeisencyanür scheidet sich daraus Berberinammonium - Eisencyanür in grüngelben Flocken ab, die mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau bilden, und mit denen Kali wiederhergestelltes Berberin und Kaliumeisencyanür bildet.

Schwefelsaures Berberinammoniumoxyd ist im neutralen Zustande noch unbekannt. Das *zweifach-saure*, *bbr* $\dot{A}m\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, setzt sich aus einer Lösung von Berberin-Chlorammonium, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, nach einer kurzen Weile in feinen gelben Krystallen ab, welche kein Krystallwasser enthalten.

Salpetersaures Berberinammoniumoxyd, *bbr* $\dot{A}m\ddot{\ddot{N}}$, wird erhalten, wenn man Berberin - Chlorammonium mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, wodurch sich Chlorsilber niederschlägt, welches sogleich abfiltrirt wird. Nach einer Weile schiefst das salpetersaure Berberinsalz in feinen, rein hellgelben Nadeln an, welche kein Krystallwasser enthalten. Das Salz löst sich in warmem Wasser auf und schiefst beim Erkalten wieder an.

Salpetersaures Silberoxyd-Berberinammoniak schlägt sich aus einer Lösung des Silbersalzes nieder, wenn man sie mit einer Berberinlösung vermischt. Es enthält, nach Buchner und Herberger, 19,25 Proc. Silber.

Chlorsaures Berberinammoniumoxyd, $bbr\,\dot{A}m\,\dddot{\overline{Cl}}$, fällt aus einer Lösung von Berberin-Chlorammonium nieder, wenn man sie mit einer Lösung von chlorsaurem Kali vermischt. Es bildet voluminöse hellgelbe Flocken, die sich mit Wasser auswaschen lassen, so lange noch Chlorkalium darin zurück ist, aber nachher fängt es an aufgelöst zu werden. Das Salz ist löslich sowohl in reinem Wasser als auch in Alkohol, und es wird daraus in Krystallen von gelber, in's Grüne spielender Farbe wieder erhalten. Es verpufft sowohl durch den Schlag als auch beim Erhitzen.

Chromsaures Berberinammoniumoxyd ist im neutralen Zustande nicht untersucht worden. Das *zweifach-saure*, $bbr\,\dot{A}m\,\dddot{Cr}^2$, schlägt sich aus einer Lösung von Berberin-Chlorammonium nieder, wenn man sie mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali vermischt. Es bildet eine voluminöse gelbe Masse, die sich mit kaltem Wasser auswaschen lässt, worin das Salz wenig auflöslich ist. Nach dem Trocknen ist es ein schweres, hellgelbes Pulver.

Mit *Pflanzensäuren* bildet das Berberin krystallisirende Salze, die aber nicht genauer studirt worden sind.

Gallusgerbsäure schlägt das Berberin aus seinen Auflösungen nieder.

Verwandlungen des Berberins. 1. *Durch die Luft.* Wiewohl das Berberin für sich und in seinen Salzen dem Einfluss der Luft widersteht, so absorbirt es doch im feuchten Zustande Sauerstoff, wenn es mit Alkali, selbst mit Ammoniak vermischt ist, und dabei färbt es sich braun. Es verwandelt sich dabei in einen dunklen, huminartigen Körper, welcher sich mit dem Alkali vereinigt und welcher davon durch Säuren abgeschieden werden kann. Beim Kochen mit überschüssigem Kali wird Ammoniak entwickelt.

2. *Durch Chlor.* Leitet man Chlorgas in eine Lösung von Berberin, so schlägt sich ein ähnlicher brauner Körper daraus nieder, der in Wasser unauflöslich ist, sich theilweise in Alkohol löst, aber vollständig in Kali, woraus er durch Säuren wieder

gefällt wird. *Brom* und Jod scheinen nicht dieselbe Wirkung auszuüben.

3. Durch *concentrirte Schwefelsäure*. Das Berberin löst sich darin mit olivengrüner Farbe auf. Aus der Lösung scheidet Wasser einen braunen Körper ab, der in Alkohol und Aether unlöslich ist, sich aber in Alkali auflöst.

4. Durch *starke Salpetersäure* werden rothe Dämpfe entwickelt und eine tief rothe Lösung gebildet, deren Farbe beim Erhitzen heller wird. Wird die Lösung bis zur Syrupdicke verdunstet, so zieht Wasser Oxalsäure und Salpetersäure aus, mit Zurücklassung einer gelben Masse, welche wie Wachs geknetet werden kann. Sie ist wenig löslich in Wasser, aber sie löst sich in Alkohol auf, und diese Lösung wird durch Blei- und Silbersalze gelb gefällt.

5. Mit *einem höheren Sulfuret von Ammonium* giebt eine Lösung von Berberin-Chlorammonium einen braunrothen schwefelhaltigen Niederschlag, welcher aber nicht Berberin-Schwefelammonium zu sein scheint, indem er sich in Salzsäure auflöst ohne die geringste Entwickelung von Schwefelwasserstoff, und diese Lösung giebt nach einer Weile gelbrothe Krystalle, welche Schwefel enthalten. Er löst sich etwas und mit brauner Farbe in Wasser, und diese Lösung giebt mit acetylsaurem Bleioxyd einen schönen rothen Niederschlag, welcher wie Aethylsulfhydrat riecht. Die Lösung der Krystalle aus der Salzsäure-Lösung giebt mit Bleisalzen ebenfalls einen rothen Niederschlag. Fleitmann fand in diesem Körper 16,83 Proc. Schwefel, und glaubt, dass er basische Eigenschaften besitze.

6. Durch *Kochen mit Kalihydrat*, auch wenn dieses lange Zeit fortgesetzt wird, entwickelt sich kein Ammoniak, aber das Berberin schmilzt, schwimmt dann oben auf und bildet nach dem Concentriren der Flüssigkeit eine lederbraune, harzähnliche Masse, welche bitter schmeckt, sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol löst und daraus in Krystallen anschiefst, deren Verhalten zu Säuren jedoch nicht untersucht worden ist.

7. Durch *trockne Destillation* sowohl des Berberins als auch der Salze desselben, vor allem des zweifach-chromsauren, wird eine geringe Menge von einem gelben, krystallisirten Körper sublimirt, der in Wasser unlöslich ist, sich leicht in Alkohol auflöst und daraus durch Wasser schwefelgelb niedergeschlagen wird. Die Lösung in Alkohol wird durch Bleizucker schwefel-

gelb gefällt, aber sie scheidet Silber aus salpetersaurem Silberoxyd ab. Sie ist im Durchsehen roth, aber grünlich im zurückgeworfenen Lichte.

Das Berberin ist ein gelber Farbstoff, und es kann ohne Beizen als gelb färbende Substanz auf Leinen, Baumwolle, Wolle und am schönsten auf Seide befestigt werden. Durch Beizen mit Zinn wird die Farbe schöner und beständiger.

Berbin (Oxyacanthin) ist vorzüglich in der Wurzelrinde des Berberisstrauchs enthalten. Die Rinde wird fein zerschnitten und mit Alkohol ausgezogen, so lange dieser noch etwas daraus auflöst. Die Alkohollösung wird mit $^1/_8$ Wasser vermischt und destillirt, bis nur noch Wasser übrig ist. Dabei hat sich ein Harz abgeschieden, von dem die Lösung abfiltrirt wird. Diese Flüssigkeit wird dann verdunstet, bis ein Tropfen davon, wenn man ihn auf ein kaltes Blech fallen lässt, Krystalle von Berberin absetzt. Man lässt sie dann erkalten, wobei das Berberin daraus anschiefst. Die Mutterlauge wird abfiltrirt und mit kohlensaurem Natron gefällt, wodurch das Berbin niedergeschlagen wird. Dieses wird abgewaschen, in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht, um sie zu entfärben, filtrirt und wieder mit kohlensaurem Alkali gefällt, wobei es sich in Gestalt eines weifsen Pulvers niederschlägt, welches sorgfältig gegen directes Sonnenlicht geschützt werden muss, weil es dadurch gelb und nachher braun wird. Es schmeckt bitter, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann mit Entwickelung von ammoniakhaltigen Producten. Es ist fast unlöslich in Wasser, aber es löst sich viel leichter in Alkohol, selbst wenn er sehr wasserhaltig ist. Es löst sich in Aether so wie in fetten und flüchtigen Oelen. Seine Auflösungen reagiren alkalisch auf schwach geröthetes Lackmuspapier. Es ist nicht analysirt worden. Mit Säuren bildet es bitter schmeckende Salze, woraus es durch Gallusgerbsäure gefällt wird. Die Salze mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure krystallisiren in feinen Nadeln. Die Salze mit Pflanzensäuren scheinen nicht krystallisirt erhalten werden zu können.

Alle bis jetzt angeführten Pflanzenalkalien enthalten Sauerstoff in ihrem Paarlinge. Wir werden nun auch solche kennen lernen, in welchen der Paarling keinen Sauerstoff enthält. Wenn der Paarling von einem Kohlenwasserstoff ausgemacht wird, so

ist die Base in wasserfreier Form gewöhnlich flüssig, flüchtig und von einem oft starken, reizenden und unangenehmen Geruch. Sie lassen sich destilliren, sowohl mit Wasser, als auch für sich. Von diesen kennen wir jedoch nur zwei, welche von der lebenden Natur hervorgebracht werden, wiewohl ihre Anzahl gewiss viel gröfser ist. Dagegen können viele derselben aufserhalb dem lebenden Organismus hervorgebracht werden. Jene zwei sind Nicotin und Coniin.

Nicotin.

Dieses Pflanzenalkali findet sich in dem Tabak, der es als äpfelsaures oder gar als citronensaures Salz zu enthalten scheint und der ihm seine Schärfe und narkotische Wirkung verdankt. Es ist von Posselt und Reimann 1829 entdeckt worden, die es aus verschiedenen Species des Genus *Nicotiana*, als *Nicotiana Tabacum, Macrophylla rustica* und *M. glutinosa,* darstellten. Es findet sich nicht blofs in den Blättern; Buchner hat es auch in den Samen des Tabaks aufgefunden. Der frische Tabak enthält am meisten. Beim Trocknen der Tabaksblätter riechen sie nach Nicotin, welches davon abdunstet.

Man hat mehrere verschiedene Bereitungsmethoden des Nicotins angegeben. Reimann und Posselt destilliren trockene Tabaksblätter mit Wasser, welches mit $^1/_{12}$ Kalihydrat vermischt worden ist, so lange das Uebergehende einen scharfen Geschmack hat. Das Destillat, welches Nicotin und Ammoniak enthält, wird mit Schwefelsäure gesättigt und in gelinder Wärme bis zur Trockne destillirt. Aus dem Rückstande wird das schwefelsaure Nicotin mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, welcher das schwefelsaure Ammoniumoxyd ungelöst zurücklässt. Die Alkohollösung wird im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit einer starken Kalilauge vermischt und destillirt, wobei Wasser und Nicotin übergehen. Das Nicotin wird aus dem Wasser mit Aether ausgezogen, die Aetherlösung durch geschmolzenes Clorcalcium von dem aufgenommenen Wasser befreit, der Aether dann von dem Nicotin abdestillirt, welches bräunlich zurückbleibt und nun für sich destillirt wird. — Schlösing giebt folgende Methode an: Man bereitet aus dem Tabak ein Wasserextract. Das Nicotin ist in Gestalt eines Salzes darin enthalten und geht dabei also nicht verloren. Das Wasserextract wird mit Alkohol ausgezogen, den man dann

wieder abdestillirt bis zum dünnen Extract. Dieses wird mit Kalihydrat geschüttelt, wodurch das Nicotin frei gemacht und nun durch Schütteln mit Aether ausgezogen wird. Der Aether wird abdestillirt, wobei das Nicotin zurückbleibt, gefärbt und verunreinigt mit Wasser, Ammoniak und Aether. Dann wird es in einem passenden Apparate in einem durch denselben geleiteten Strom von trockenem Wasserstoffgas destillirt, indem die Temperatur 12 Stunden lang bei + 140° erhalten wird, worauf diese fremden Einmengungen ausgetrieben sind. Dann wird die Temperatur auf + 180° erhöht, wobei das Nicotin farblos überdestillirt und wasserfrei erhalten wird. Ein Pfund guter Tabak giebt auf diese Weise 50 bis 60 Grammen Nicotin.

Eine andere Methode der Darstellung ist folgende: Man presst den Saft von 120 Pfund frischen Blättern von *Nicotiana Tabacum,* welches im Blühen ist, coagulirt ihn durch Erhitzen, filtrirt das abgeschiedene Coagulum ab, und verdunstet ihn bis auf 6 Pfund. Die erhaltene Flüssigkeit besitzt eine dunkelbraune Farbe und einen sehr scharfen Geschmack. Man vermischt sie mit Kalkerdehydrat im Ueberschuss, und lässt sie damit mehrere Stunden in Berührung. Alsdann wird sie filtrirt, destillirt, und das Destillat mit Aether behandelt, wie ich vorhin erwähnt habe.

Ortigosa bereitet das Nicotin auf folgende Weise: Er zieht es aus den Blättern mit schwefelsäurehaltigem Wasser, verdunstet zur Syrupdicke und mengt den braunen Rückstand mit ungefähr $\frac{1}{6}$ seines Volums starker Kalilauge und destillirt, während das übergegangene Wasser von Zeit zu Zeit wieder ersetzt wird. Das Destillat ist eine Lösung von Nicotin und Ammoniak in Wasser, auf der Nicotin in braunen öhlähnlichen Tropfen schwimmt. Man sättigt es mit Schwefelsäure oder besser mit Oxalsäure, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol aus, der das Nicotinsalz auflöst und das Ammoniaksalz zurücklässt. Die Lösung wird bis zur Syrupdicke verdunstet, in einer Flasche mit kaustischem Kali gemengt und Aether hinzugefügt, worin sich das Nicotin auflöst. Die Behandlung der Masse mit Aether wird mehrere Male wiederholt, so lange sich noch etwas darin auflöst, und der Aether dann wieder abdestillirt. Bei der Destillation geht zuerst reiner Aether über, darauf folgt ein Gemenge von Aether und Wasser, und zuletzt kommt ein farbloses Oel, welches man allein auf-

sammelt, und welches am Ende der Destillation gelblich wird. Dieses farblose Oel ist das Nicotin, welches aber noch rückständigen Alkohol oder Aether enthält, die man durch Rectification mit Kali nicht wegnehmen kann, ohne das Nicotin wesentlich zu verändern. Das so erhaltene Nicotin ist farblos, einem Oel ähnlich, riecht stark nach Tabak, und lässt sich bei + 100° überdestilliren, wobei ein braunes, in Alkohol lösliches Harz zurückbleibt.

Barral bereitet das Nicotin nach folgendem Verfahren: Die Tabaksblätter werden mit Wasser, welches mit Schwefelsäure oder Salzsäure sauer gemacht worden ist, ausgezogen, und die erhaltene Lösung durch Verdunsten concentrirt, aber nicht weiter als bis zur Hälfte ihres Volums, und dann mit Kalihydrat destillirt. Das Destillat enthält Nicotin, welches daraus mit Aether ausgezogen wird. Die Aetherlösung wird abdestillirt, bis der gröfste Theil von dem Aether übergegangen ist, und der Rückstand ein Paar Wochen lang an einen warmen Ort gestellt, während man ihn zuletzt bis zu + 140° erhitzt, wodurch Ammoniak und weniger flüchtige Einmengungen davon abdunsten. Diese concentrirte Flüssigkeit wird dann mit Kalihydrat vermischt und bei + 190° im Oelbade in einem langsamen Strom von reinem und trockenem Wasserstoffgase destillirt, wobei das Nicotin etwas gefärbt erhalten wird; aber diese Farbe verschwindet durch eine Rectification in Wasserstoffgas.

Das Nicotin hat folgende Eigenschaften: Es ist ein farbloses, ziemlich leichtflüssiges Liquidum von scharfem Tabaksgeruch, der gleichzeitig stechend und unangenehm ist. Sein Geschmack ist brennend scharf und lange anhaltend. Specifisches Gewicht, nach Henry und Boutron, = 1,048. Es erstarrt nicht bei — 10°. Bei + 100° bildet es in der Luft einen sichtbaren Rauch, zwischen + 100 und + 200° lässt es sich ohne zu sieden überdestilliren. Dies geschieht am besten bei + 100° in einer Atmosphäre, welche frei von Sauerstoffgas ist. Bei + 250° kommt es in's Sieden, wobei sich aber viel Nicotin zersetzt und ein braunes Destillat erhalten wird, während Kohle in der Retorte zurückbleibt. Mit Wasser lässt es sich überdestilliren, indem es diesem wie ein flüchtiges Oel folgt, und sich im Destillat in Gestalt von Oeltropfen absetzt. Aber auch dann muss der Sauerstoff der Luft abgehalten werden und der Apparat Wasserstoffgas enthalten, wenn nicht das Nicotin braun

werden soll. Das Nicotin ist brennbar und brennt am besten mit eingesetztem Docht mit klarer aber rufsender Flamme. Es reagirt stark alkalisch sowohl auf Lackmus als auch auf Curcuma, löst sich nicht unbedeutend in Wasser, und es selbst löst Wasser auf. Das nach Ortigosa's Methode bereitete, welches noch Aether enthält, löst seine halbe Gewichtsmenge Wasser auf, zu einem klaren, ölähnlichen Liquidum, welches sich aber trübt und wasserhaltiges Nicotin absetzt, wenn ein wenig Wasser mehr hinzukommt. Mit Alkohol und Aether lässt sich das Nicotin nach allen Verhältnissen vermischen, und Aether zieht es aus seiner Lösung in Wasser aus. Es ist wenig löslich in Terpenthinöl, aber es löst sich in Baumöl, woraus es mit Säuren ausgezogen werden kann.

Das Nicotin ist mit übereinstimmenden Resultaten von Barral und von Ortigosa analysirt worden. Der erstere analysirte wasserfreies Nikotin, so wie auch das Platindoppelsalz davon, der letztere nur dieses Doppelsalz. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	10	73,209
Wasserstoff . .	16	9,730
Stickstoff . . .	2	17,061

Atomgewicht = 1026,10. $NH^3 + C^{10}H^{10} = nic\,Ak$. Es ist klar, dass das wasserhaltige Nicotin Nicotin-Ammoniumoxydhydrat ist, dessen Anzahl von Wasser-Atomen aber noch nicht bestimmt worden ist.

Nach einer Analyse von Melsens würde das Nicotin ein Aequivalent Wasserstoff weniger enthalten, als hier angegeben worden ist, aber er scheint zu seiner Analyse ein Nicotin angewandt zu haben, welches durch den Einfluss der Luft eine Veränderung erlitten hatte. Inzwischen giebt Schlösing an, dass seine Analyse völlig mit der von Melsens übereinstimme und dass er $C^{10}H^{14}N^2$ gefunden habe. Aber nach seiner Ansicht ist damit nur ½ At. Nicotin ausgedrückt, indem 1 At. Schwefelsäure mit $2C^{10}H^{14}N^2$ ein völlig neutrales Salz bilde, welches keine alkalische Reaction zeige, und, wenn man eine Lösung von Chlorbarium mit einer abgewogenen Quantität Nicotin vermische und Kohlensäuregas hineinleite, bis sich das Nicotin aufgelöst habe, doppelt so viel kohlensaurer Baryt niederschlage, als nach $C^{10}H^{14}N^2$ erhalten werden könnte. Inzwischen scheint dies der Analyse des Platindoppelsalzes zu widersprechen, welche unstreitig ein gröfseres Stimmrecht hat.

Die *Nicotinsalze* zeichnen sich durch einen brennenden Tabaksgeschmack aus. Sie sind so leicht löslich in Wasser und gewöhnlich zerfliefsend, dass man sie nur schwierig zum Krystallisiren bringen kann. Sie sind leicht löslich in Alkohol, aber die meisten scheinen in Aether unlöslich zu sein.

Nicotin-Chlorammonium (salzsaures Nicotin), *nic*AmȻl, wird in langen Fasern angeschossen erhalten, wenn man wasserfreies Nicotin mit trockenem Salzsäuregas sättigt. Es kann dann bei einer Temperatur sublimirt werden, welche unter dem Siedepunkte des Nicotins liegt. Es ist unlöslich in Aether, aber es zerfliefst in der Luft.

Quecksilberchlorid-Nicotinammoniak, HgȻl + *nic*Ak, schlägt sich in Gestalt eines krystallinischen Pulvers nieder, wenn man die Lösung des Chlorids in Wasser mit einer Lösung von Nicotin in Wasser vermischt. Es schmilzt unter + 100°, indem es dabei gelb und verändert wird. Es ist unlöslich in Wasser und in Aether, aber etwas löslich in Alkohol.

Nicotinammonium-Platinchlorid, *nic*AmȻl + PtȻl^2, wird durch Vermischung etwas concentrirter Lösungen von beiden Salzen erhalten, wobei es einen gelben krystallinischen Niederschlag bildet. Es ist etwas löslich in Wasser, so dass es aus einer verdünnten Flüssigkeit nicht sogleich niederfällt, sondern nach einigen Stunden in gelbrothen, langen, geschoben vierseitigen Prismen anschiefst, welche in Alkohol und in Aether unlöslich sind. Hat man ein ammoniakhaltiges Nicotin, so kann man dieses Verhalten anwenden, um es zu reinigen. Man löst es in überschüssiger Salzsäure auf, setzt zuerst mehr Wasser hinzu und dann überschüssiges Platinchlorid; der Platinsalmiak schlägt sich dann sogleich nieder, und wird abfiltrirt, worauf das Nicotindoppelsalz anschiefst. Aus diesem erhält man das Nicotin durch concentrirtes Kalihydrat, worauf man es entweder abdestillirt oder durch Aether auszieht. Das Doppelsalz enthält 34,245 Proc. Platin.

Das Nicotin-Chlorammonium giebt, nach Barral, mit mehreren Chlormetallen krystallisirende Doppelsalze. Die Doppelsalze mit den Chloriden von Zinn und Quecksilber sind farblos, das mit Eisenchlorid ist gelbbraun.

Nicotinammonium-Bijodür fällt kermesbraun nieder, wenn man ein Nicotinsalz mit einer Lösung von Kaliumbijodür vermischt.

Schwefelsaures Nicotinammoniumoxyd, $nic\,\dot{A}m\,\dddot{S}$, krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer amorphen, geruchlosen Salzmasse ein.

Phosphorsaures Nicotinammoniumoxyd schiefst aus einer syrupdicken Lösung allmälig in breiten Blättern an.

Oxalsaures Nicotinammoniumoxyd ist leicht löslich und kann in Krystallen erhalten werden.

Tartrylsaures Nicotinammoniumoxyd ist leicht löslich und schiefst in Körnern an.

Acetylsaures Nicotinammoniumoxyd bildet einen nicht krystallisirenden Syrup.

Verwandlungen des Nicotins. Das Nicotin absorbirt allmälig Sauerstoff aus der Luft, wird dadurch braun und dickflüssig wie Honig, aber die Beschaffenheit dieser Veränderung ist noch nicht untersucht worden. Seine Verwandlungen durch Salzbilder, concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure sind ebenfalls noch nicht studirt worden.

Das Nicotin ist ein heftiges Gift. Ein einziger Tropfen ist hinreichend, einen grofsen Hund zu tödten. In geringerer Quantität wirkt es narkotisch, berauschend; die Wirkungen des Tabaks rühren von ihm her. Das Nicotin geht mit dem Rauch weg. Melsens condensirte den Rauch von schwach glimmendem Rauchtabak in einer eigenen Vorrichtung, und bekam 30 Grammen reines Nikotin aus 4½ Kilogrammen Tabak, was ⅔ Procent vom Gewichte des Tabaks ausmacht. Schlösing giebt folgende Methode als völlig zuverlässig an, um den Gehalt an Nicotin im Tabak zu prüfen: 10 Grammen Tabak werden im Robiquet'schen Extractionsapparate mit Aether, der Ammoniakgas absorbirt hat, ausgezogen und die erhaltene Aetherlösung gekocht, wobei alles Ammoniak ohne Verlust an Nicotin weggeht. Der Aether wird dann fast vollständig verdunstet, der Rückstand genau mit einer verdünnten Schwefelsäure neutralisirt, und nach dem dazu verbrauchten Volum der Gehalt an Nicotin berechnet, aber nach dem verdoppelten Atomgewicht. Auf diese Weise fand er im französischen Tabak, welcher im Departement Lot und Lot et Garonne gewachsen war, zwischen 7 und 8 Proc. Nicotin, im Virginia- und Kentucky-Tabak zwischen 6 und 7 Proc., aber in dem Maryland- und Havanna-Tabak nur etwa 2 Procent. Der Schnupftabak enthält nur 2 Procent.

Coniin.

Dieses Pflanzenalkali kommt in *Conium maculatum* vor. Es wurde zuerst 1828 von Gieseke angekündigt, aber rein und isolirt erst von Geiger dargestellt. Einige französische Chemiker nennen es Cicutine, weil Conium maculatum in der französischen Sprache la Ciguë heifst; aber diese Benennung ist nicht passend, weil Cicuta virosa ebenfalls ein ähnliches Pflanzenalkali enthält, welches Cicutin genannt wird.

Man erhält es am leichtesten aus den Samen, welche gestofsen und mit der 4- bis 6fachen Gewichtsmenge Wassers vermischt werden, worauf man $1/_4$ ihres Gewichts starker Kalilauge zufügt und das Gemisch destillirt, so lange ein riechendes alkalisches Wasser übergeht. Das Destillat wird mit Schwefelsäure gesättigt, in gelinder Wärme zur Syrupsdicke verdunstet, und dieser Rückstand mehreremale mit einem Gemisch von 1 Thl. Aether und 2 Thln. 90procentigem Alkohol behandelt, so lange davon noch etwas aufgelöst wird. Hierin löst sich nun das schwefelsaure Coniin, und saures schwefelsaures Ammoniumoxyd bleibt zurück. Man destillirt Aether und Alkohol ab, verdunstet den Rückstand im Wasserbade, bis alle Spuren von Alkohol verschwunden sind, zu welchem Zweck die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt werden muss, vermischt dann die Flüssigkeit in einer Retorte mit ihrer halben Gewichtsmenge Kalilauge, so dass sie stark alkalisch reagirt, und destillirt rasch in einem Bade von Chlorcalciumlösung, wobei man das Destillat in einer künstlich abgekühlten Vorlage auffängt. Dabei geht das Coniin in Gestalt einer ölartigen Flüssigkeit über, zugleich mit einer Flüssigkeit, welche eine Lösung des Coniins in Wasser ist. Diese letztere wird vom Coniin getrennt, in die Retorte zurückgegossen, wo sie mit Kalihydrat vermischt, um das Wasser zurückzuhalten, und destillirt wird, so lange ölartiges Coniin erhalten wird.

Auf dieselbe Weise kann man das Coniin aus der kurz vor dem Blühen gesammelten frischen Pflanze erhalten.

Das so gewonnene ölartige Coniin enthält noch ein wenig Wasser und Ammoniak. Von Wasser wird es befreit, wenn man es mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung lässt, dann davon abnimmt und rasch in einem trockenen, ganz luft-

leeren Apparate mit abgekühlter Vorlage destillirt. Von Ammoniak wird das Destillat im luftleeren Raume über Schwefelsäure befreit; das Ammoniak entweicht in grofsen Blasen, und, sobald sich diese nicht mehr zeigen, wird das Coniin herausgenommen und in einem ganz angefüllten, wohl verschlossenen Gefäfse verwahrt, am besten in zugeschmolzenen Glasröhren.

Das so gereinigte Coniin hat folgende Eigenschaften: Es ist eine durchsichtige, farblose, ölartige Flüssigkeit von 0,89 specif. Gewicht und besitzt einen durchdringenden, unangenehmen, betäubenden Geruch, welcher in der Nähe die Augen reizt und den Kopf einnimmt. In der Entfernung riecht es, wie die Pflanze selbst, nach Mäuseurin. Es schmeckt höchst scharf, widrig und tabaksähnlich, erweitert nicht die Pupille, reagirt nicht alkalisch, bevor nicht Wasser hinzukommt, worauf es aber stark alkalisch reagirt. Auf Papier macht es einen Fettfleck, welcher wieder verschwindet. Es lässt sich bei Luftabschluss und im wasserfreien Zustande unverändert destilliren. Sein Siedepunkt ist bei + 212°. Aber das wasserhaltige erleidet bei der Destillation eine partielle Zersetzung und hinterlässt einen harzähnlichen Rückstand. Es lässt sich entzünden und verbrennt wie ein flüchtiges Oel. Es löst Wasser auf, aber mehr bei niedriger als bei höherer Temperatur. Daher kommt es, dass wasserhaltiges Coniin, wenn man es erwärmt, z. B. durch Umfassung der Flasche mit der Hand, trübe wird von Wasser, welches daraus abgeschieden wird. Bei mittlerer Lufttemperatur nimmt es ¼ seines Gewichts Wasser auf, bei —6° aber mehr, als sein gleiches Gewicht. Bei einer darüber gehenden Temperatur scheidet sich Wasser ab, welches zu Boden sinkt. 100 Thle. Wasser lösen 1 Thl. Coniin auf bei + 15°. Bei niedrigerer Temperatur löst das Wasser noch mehr auf, daher wird auch diese Lösung beim Erwärmen trübe. Die Lösung schmeckt scharf und reagirt alkalisch. Mit Alkohol lässt sich das Coniin in allen Verhältnissen mischen. Ein Theil Coniin in 4 Thln. Alkohol gelöst, wird nicht durch Wasser getrübt. Von Aether bedarf das Coniin 6 Thle. zur Auflösung. Auch wird es von fetten und flüchtigen Oelen aufgelöst. Alkalien befördern seine Löslichkeit in Wasser nicht.

Die Zusammensetzung des Coniins ist von Ortigosa be-

stimmt worden, welcher sowohl das wasserfreie Coniin als auch das Platindoppelsalz davon analysirt hat. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	16	76,841	Ammoniak	13,585
Wasserstoff . .	30	11,968	Paarling	86,415
Stickstoff . . .	2	11,191		

Atomgewicht = 1564,18 . $NH^3 + C^{16}H^{24}$ = *con* Ak. Ortigosa berechnete sein Resultat zu 32 At. Wasserstoff, aber das Resultat des Versuchs stimmt gut mit der hier gegebenen Berechnung überein. Ortigosa scheint vermuthet zu haben, dass die Anzahl der Wasserstoffatome doppelt so grofs wie die des Kohlenstoffs sei.

Coniinsalze. Das Coniin ist eine starke Salzbasis. Seine Lösung in Wasser fällt Zinnoxydul und Eisenoxyd aus ihren Salzen. Es bildet völlig neutrale Salze, deren Auflösungen im luftleeren Raume verdunstet werden müssen, weil die Base darin durch den Zutritt der Luft zersetzt wird. Mehrere derselben werden krystallisirt erhalten, obwohl mit einiger Schwierigkeit. Im trockenen Zustande besitzen sie keinen Geruch, die Lösung derselben in Wasser riecht aber etwas nach der Base. Sie schmecken scharf und widrig. Alle sind in Wasser sehr leicht auflöslich und mehrere zerfliefsen sehr schnell. Sie werden von Alkohol und einem Gemisch von Alkohol und Aether, aber nicht von reinem Aether aufgelöst. Jodtinctur färbt die Auflösungen derselben safrangelb und trübt sie, aber der Niederschlag verschwindet bald, worauf sie sich wieder klären. Alkalien entwickeln den Geruch nach Coniin. Die Lösung derselben wird durch Einwirkung der Luft zuerst roth oder violett, dann dunkelgrün oder tief blau, auf Zusatz eines Alkali's aber verschwindet die Farbe und der Geruch nach Coniin kommt wieder hervor. Während dem Abdunsten in der Wärme wird das mit dem Ammoniak verbundene Oxyd zerstört, das Ammoniak wird in der Flüssigkeit frei und braune Flocken fallen nieder. Wird dann ein Alkali zugefügt, so entwickelt sich sowohl Ammoniak als auch Coniin, während eine dunkelbraune, bittere, geruchlose, nicht giftige, harzartige Masse niederfällt.

Coniin-Chlorammonium, con Am Gl. Liebig stellte unter die Glocke einer Luftpumpe zwei Gläser neben einander, wovon das eine rauchende Chlorwasserstoffsäure, und das andere

ammoniakfreies Coniin enthielt. In kurzer Zeit hatten sie sich wechselseitig gesättigt, und in beiden Gläsern wurde ein grofsblättriges, farbloses Salz erhalten, welches an der Luft schnell zerfloss, in der Wärme aber zu blättrigen Krystallen wieder verdunstet werden konnte, wobei es jedoch die vorhin bemerkte Farbenveränderung durch den Einfluss der Luft erlitt.

Quecksilberchlorid-Coniinammoniak schlägt sich aus der Lösung des Chlorids durch eine Lösung von Coniin in Wasser nieder, in Gestalt eines weifsen, in Wasser und in Alkohol unlöslichen Pulvers. Es schmilzt unter $+100^{0}$, wird dann gelb und verändert sich.

Coniinammonium-Platinchlorid, $\mathit{con}\,\mathrm{Am}\,\overline{\mathrm{Cl}} + \mathrm{Pt}\,\overline{\mathrm{Cl}}^{2}$, ist ein in Wasser ziemlich leicht lösliches, schön orangegelbes Salz. Es wird am besten durch Vermischen der Lösungen beider Salze in Alkohol bereitet, wobei es niederfällt und mit Alkohol ausgewaschen werden kann. Es enthält 29,77 Proc. Platin.

Schwefelsaures Coniinammoniumoxyd, $\mathit{con}\,\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}\,\dddot{\mathrm{S}}$, ist nicht in trockener Form dargestellt worden. Ortigosa giebt an, dass, wenn man die Lösung davon mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde vermischt und der freiwilligen Verdunstung überlässt, daraus regelmäfsige Octaëder anschiefsen, welche $\mathit{con}\,\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}\,\dddot{\mathrm{S}} + \overline{\ddot{\mathrm{A}}}\mathrm{l}\,\dddot{\mathrm{S}}^{3} + 24\,\dot{\overline{\mathrm{H}}}$ sind, d. h. ein Ammoniakalaun, gepaart mit $C^{16}H^{24}$.

Vermischt man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer Lösung von Coniin in Wasser, so entsteht ein Niederschlag, welcher schwefelsaures Kupferoxyd-Coniinammoniak ist, sich schwer in Wasser und leicht in Alkohol und in Aether auflöst.

Salpetersaures Coniinammoniumoxyd hinterlässt, an der Luft verdunstet, ein braunes zerfliefsliches Extract, worin Nadeln und krystallinische Körner sich befinden. Aus salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt Coniinlösung eine Verbindung mit dem Salz.

Tartrylsaures Coniinammoniumoxyd wird beim Abdunsten getrübt, es färbt sich grün und braun, mit Spuren von körniger Krystallisation. Bei der Wiederauflösung in Wasser setzen sich braune Flocken ab.

Acetylsaures Coniinammoniumoxyd trocknet in der Luft zu einer bräunlichen, firnissähnlichen Masse ein, welche beim Wiederauflösen einen braunen Rückstand hinterlässt.

Gallusgerbsaures Coniinammoniumoxyd ist ein weifser flockiger Niederschlag.

Verwandlungen des Coniins. Das Coniinhydrat wird allmälig braun und harzähnlich, und dies geschieht rasch in der Wärme, jedoch nicht rascher bei Gegenwart von Kalihydrat. Der braune Körper, welcher dabei gebildet wird, scheint ebenfalls eine Base zu sein, welche *Apoconin* genannt werden kann. Nach dem Auflösen in Alkohol, Wiederausfällen mit Wasser, Waschen und Trocknen hat er folgende Eigenschaften: Er ist schwarz oder schwarzbraun, schmeckt bitter, aber nicht scharf, hält hartnäckig Wasser zurück und ist dann weich, aber erhärtet, wenn dieses davon abdunstet. Er schmilzt leicht, kann dann entzündet werden und verbrennt. Er ist schwerer als Wasser; wird er aber mit Wasser gekocht, so vereinigt er sich damit, schmilzt und schwimmt dann auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Wasser löst $^1/_{720}$ von seinem Gewicht auf, und diese Lösung reagirt auf Lackmus alkalisch. Er ist leicht löslich in Alkohol, aber wenig in Aether, vereinigt sich mit Säuren zu braunen Salzen, woraus er durch Alkali in braunen Flocken gefällt wird. Die Lösung dieser Salze verändert sich fortwährend in der Luft.

Das Coniin wird durch *Chlor* zuerst grün, dann braun, extractähnlich und dick. Durch *Jod* wird es zuerst blutroth, darauf dunkelolivengrün mit metallischem Schimmer, schwarzroth im Durchsehen und dick wie ein Extract. Von *concentrirter Schwefelsäure* wird es anfangs purpurroth, darauf olivengrün. Von starker *Salpetersäure* wird es zuerst blutroth, erhitzt sich dann, entwickelt mit Heftigkeit rothe Dämpfe und wird orangegelb. Durch *wasserfreies Salzsäuregas* erhitzt es sich, wird zuerst purpurroth, dann indigblau.

Das Coniin ist ein sehr starkes Gift. Seine Salze sind es jedoch weniger, als die freie Base. Es hat noch keine Anwendung gefunden.

Basen von Ammoniak, gepaart mit organischen Stoffen, durch Kunst hervorgebracht.

Gleichwie durch die Processe in der lebenden Natur gepaarte Verbindungen von Ammoniak hervorgebracht werden,

so entstehen sie auch durch die Processe bei unseren chemischen Operationen.

Bei der Destillation stickstoffhaltiger organischer Stoffe wird Ammoniak aus dem Stickstoffgehalt hervorgebracht, und dieses Ammoniak vereinigt sich theils mit Kohlensäure zu kohlensaurem Ammoniumoxyd, theils mit Producten von der Einwirkung der Wärme auf den organischen Stoff, damit gepaarte Verbindungen bildend die neue Basen von der hier abzuhandelnden Art sind.

Die ersten künstlich hervorgebrachten Basen wurden 1826 von Unverdorben entdeckt, in den ammoniakhaltigen empyreumatichen Oelen, welche bei der Destillation thierischer Stoffe erhalten werden, bekannt unter den Namen Hirschhornöl, Dippelsöl u. s. w.

Runge entdeckte nachher andere ähnliche in den empyreumatischen Oelen von der trockenen Destillation der Steinkohlen. Diese Chemiker beschrieben sorgfältig die von ihnen entdeckten Basen und deren Salze, aber sie analysirten sie nicht; daher diesen Körpern nicht eher eine besondere allgemeinere Aufmerksamkeit geschenkt wurde, als bis Fritzsche 1840 eine ähnliche Basis beschrieb, die er durch trockene Destillation des Indigo's mit Kalihydrat erhalten hatte. Er nannte die neue Basis Anilin und analysirte sowohl sie selbst als auch einige ihrer Salze. Es zeigte sich dann, dass sie eine von denen war, welche schon vor ihm sowohl von Runge als auch von Unverdorben beschrieben worden war, aber unter anderen Namen. Eine ausführliche, unter Liebig's Leitung gut ausgeführte Untersuchung von Hofmann über die Basen im Steinkohlentheer erregte 1843 das gröfsere Interesse, welches diese Körper verdienen.

Eine andere Methode, die Basen dieser Art hervorzubringen, besteht in der unmittelbaren Vereinigung des Ammoniaks mit gewissen organischen Stoffen. Die erste Basis dieser Art wurde 1841 von Will und Varrentrapp in dem krystallisirten Körper entdeckt, welcher durch unmittelbare Vereinigung von Ammoniak mit dem flüchtigen Senföl entsteht. Mehrere andere ähnliche sind nachher von Hofmann, Muspratt, Laurent und Fownes entdeckt worden, welcher letztere zugleich die Entdeckung machte, dass Kalihydrat auf eine ei-

genthümliche Weise zur Bildung gepaarter Verbindungen dieser Art von Ammoniak kräftig mitwirkt.

Eine dritte Art der Hervorbringung künstlicher Pflanzenalkalien wurde 1842 von Zinin entdeckt. Es giebt eine Art von Verbindungen organischer Oxyde mit salpetriger Säure, welche entstehen, wenn verschiedene organische Stoffe mit Salpetersäure behandelt werden. Sie sind neutral und lassen sich selten durch Alkali auf die Weise zersetzen, dass die Base unverwandelt abgeschieden wird, wenn sich das Alkali mit der salpetrigen Säure vereinigt. Zinin fand, dass die salpetrige Säure darin durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder noch sicherer mit Ammoniumsulfhydrat in Alkohol unter Abscheidung von Schwefel ihres Sauerstoffs beraubt wird und sich mit 3 Aequiv. Wasserstoff vereinigt zu Ammoniak, welches mit dem Oxyd als Paarling in Verbindung bleibt, entweder unverändert, oder nachdem daraus Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse ausgetreten sind, in welchem sie Wasser bilden. Ein Atom salpetrige Säure zersetzt auf diese Weise 6 At. Schwefelwasserstoff und scheidet 6 At. Schwefel ab. 3 Atome Schwefelwasserstoff werden zur Bildung von Wasser aus dem Sauerstoff der salpetrigen Säure verbraucht, welche durch 3 Aequiv. Wasserstoff aus den 3 anderen Atomen Schwefelwasserstoff ersetzt werden. Auf diese Weise hat Zinin mehrere neue künstliche Pflanzenalkalien hervorgebracht.

In Zukunft dürften wohl noch andere Umstände entdeckt werden, unter denen sich solche gepaarte Ammoniakverbindungen bilden.

Anilin.

Diese Basis wurde 1826 von Unverdorben entdeckt, welcher sie bei der trockenen Destillation von Indigo erhielt und *Krystallin* nannte, weil sie mit Säuren leicht krystallisirende Salze bildet. Nachher wurde sie von Runge aus dem Steinkohlentheer erhalten. Derselbe nannte sie *Kyanol*, von *κύανος*, blau, weil sie mit unterchlorigsauren Salzen blau wird. Er beschrieb die Eigenschaften derselben und mehrerer ihrer Salze ausführlich. Fritzsche bereitete sie 1840 durch trockene Destillation des Indigo's mit Kalihydrat, und gab ihr den Namen *Anilin*, von Anil, einem Beinamen für Indigo. Er bestimmte richtig ihre empirische Zusammensetzung. Erst nach

Fritzsche's Versuchen stellte es sich heraus, dass sie mit Krystallin und Kyanol identisch ist. Zinin erhielt sie 1842 durch Zersetzung einer der erwähnten organischen Oxydverbindungen mit salpetriger Säure, des Nitrobenzids, durch Schwefelwasserstoff, und nannte sie *Benzidam*, von Benzid und der ersten Silbe von Ammoniak. Zuletzt wurde sie 1843 ausführlich von Hofmann studirt, welcher sie aus Steinkohlentheer erhielt, und sie mit Runge Kyanol nannte. Ich glaubte den Namen Anilin vorziehen zu müssen. In der Beschreibung bin ich hauptsächlich den Angaben von Hofmann gefolgt.

Das Anilin wird nach Fritzsche auf folgende Weise bereitet: Man zerreibt Indigo zu einem feinen Pulver, vermischt dieses mit krystallisirtem Kalihydrat und destillirt das Gemenge, so lange noch Etwas übergeht. Die Masse bläht sich im Anfange sehr stark auf und giebt ein ammoniakhaltiges Wasser, welches von einem braunen Oel begleitet wird. Dieses Oel wird für sich in gelinder Wärme rectificirt. Zuerst geht ein wenig Wasser über und darauf folgt farbloses Anilin, welches in einer trockenen Vorlage aufgefangen wird. In der Retorte bleibt ein brauner harzähnlicher Körper. Man erhält 16 bis 20 Proc. Anilin vom Gewicht des Indigo's.

Hofmann bereitet es aus dem Oel, welches bei der Destillation des Steinkohlentheers übergeht. Dieses ist dasselbe Oel, woraus, wie bereits angeführt worden ist, die Phanolsäure erhalten wird. Dieses Oel enthält mehrere ähnliche Basen, nämlich Anilin, Leukolin, Pyrolin und Picolin, welche zusammen ungefähr 1 Procent vom Gewicht des Oels ausmachen. Man muss daher eine gröfsere Quantität von dem Oel anwenden, wenn man eine, einigermafsen bedeutende Ausbeute erhalten will. Aber da sowohl der Steinkohlentheer als auch das daraus abdestillirte Oel im Handel vorkommen, so wird das rohe Material nicht sehr kostbar. Die Bereitungsmethode ist folgende: Das Oel wird mit einer geringeren Portion, z. B. mit $1/_{15}$ bis $1/_{10}$ seines Gewichts roher concentrirter Salzsäure geschüttelt, je länger und anhaltender, desto besser, und dann zur Scheidung der Flüssigkeiten 24 Stunden lang in Ruhe gelassen. Die saure Lösung wird abgeschieden und das Oel ein paarmal mit Wasser geschüttelt und dieses der abgeschiedenen Säure hinzugefügt. Hofmann hatte Gelegenheit, seine

Versuche in so grofsem Mafsstabe anzustellen, dass jedesmal 500 bis 600 Kilogrammen Steinkohlenöl angewandt wurden. Die saure Lösung wird durch graues Löschpapier und Tücher filtrirt, um eingemengtes nicht basisches Oel daraus abzuscheiden, und dann in einer Destillirblase von Kupfer mit Kalkmilch destillirt. Bei der Vermischung der Flüssigkeit mit Kalkhydrat entwickelt sich ein starker betäubender Geruch, so dass der Helm möglichst rasch aufgesetzt werden muss. Das Destillat ist dann ein milchiges Gemenge von Oel und Wasser, welches im Anfange denselben betäubenden Geruch hat, der aber allmälig abnimmt und zuletzt aufhört, worauf das mit Oel gemengte Wasser, was von da an übergeht, besonders aufgefangen wird.

Hierbei geht das Anilin, welches am flüchtigsten ist, zuerst über, aber begleitet von einem anderen Oele, welches sehr flüchtig ist und den betäubenden Geruch besitzt, und von dem das Anilin wohl befreit, das aber nicht für sich isolirt werden kann. Es ist leicht zu prüfen, wann das Anilin überzugehen aufhört, nämlich durch die Reaction, welche Runge veranlasste, diese Base Kyanol zu nennen. Man lässt einige Tropfen von dem mit Oel gemengten Wasser in eine Lösung von unterchlorigsaurer Kalkerde fallen, wodurch die Flüssigkeit veilchenblau wird. Wenn dieses nicht mehr stattfindet, so geht nur das weniger flüchtige Leukolin über, welches auf diese Weise frei von Anilin erhalten wird.

Das zuerst übergehende anilinhaltige Wasser enthält viel von der Base aufgelöst, das nachher überdestillirende enthält sehr wenig. Das Aufgelöste kann aus beiden abgeschieden werden, wenn man das Wasser mit Kochsalz oder mit schwefelsaurer Talkerde sättigt.

Mit diesen Basen kommt ein wenig indifferentes Oel, welches sich in der sauren Flüssigkeit aufgelöst hatte, und welches sich leicht davon abscheiden lässt. Man löst die Basen in Aether, und setzt verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu; dadurch werden die Basen aus der Aetherlösung von der Säure aufgenommen, während das Oel in dem Aether zurückbleibt, worauf man diesen abgiefst und die Flüssigkeit durch ein wenig neuen Aether von der noch darin zurückgebliebenen Aetherlösung befreit. Nachdem dieses geschehen, wird eine concentrirte Lauge von Kalihydrat hinzugemischt, wo-

durch die Basen abgeschieden werden. Kohlensaures Kali bewirkt wohl auch dasselbe, aber mit dem Kohlensäuregase dunstet viel von den Basen weg. Die Vermischung wird in einem hohen und schmalen Gefäfse gemacht. Die Basen sammeln sich dann, mit ein wenig Aether gemengt, auf der Oberfläche der alkalischen Flüssigkeit an und können mit einer Pipette davon abgenommen werden. Zuweilen geschieht es, dass sie sich in einen Schlamm von feinen Tropfen verwandeln, die sich nicht vereinigen. Dann löst man Kochsalz in der Flüssigkeit auf und lässt sie damit einige Tage lang in Ruhe stehen. Aber hilft dies nicht, so muss man sie von der Flüssigkeit abdestilliren.

Um das zuerst übergegangene Anilin von dem mitfolgenden Leukolin zu scheiden, destillirt man die so gereinigte Base, bis $^4/_5$ davon übergegangen sind, oder, wenn man lieber will, bis ein Tropfen aus dem Retortenhalse, wenn man ihn in unterchlorigsaure Kalkerde bringt, nicht mehr blau wird. Dann bleibt in der Retorte nur Leukolin zurück.

Das Destillat ist gelb und wird in einer engen und hohen Flasche mit seiner gleichen Gewichtsmenge festen Kalihydrats zusammengebracht, die Flasche verschlossen und einige Tage bei Seite gestellt. Das Kali nimmt Wasser auf und wird allmälig flüssig, während die wasserfreie Base oben auf schwimmt. Sie wird mit einer Pipette abgenommen und in einem Strom von wasserfreiem Wasserstoffgase rectificirt. Das zuerst übergehende Viertheil, von dem vermuthet werden kann, dass es ein wenig Aether, Wasser und Ammoniak enthalte, wird besonders aufgefangen. Darauf wird die Destillation fortgesetzt, bis noch $^1/_4$ übrig ist, und das, was während dessen übergegangen, ist Anilin, das letzte $^1/_4$ ist durch Leukolin verunreinigt.

Die übergegangene mittlere Hälfte, fractionirt und analysirt, zeigte sich in allen Theilen davon gleich zusammengesetzt.

Das Anilin, so wie es durch die angeführte fractionirte Destillation erhalten wird, ist ein vollkommen farbloses, prachtvoll irisirendes Liquidum, von einem durchdringenden und betäubenden Geruch. Diese fremde Einmengung wird abgeschieden, wenn man das Anilin mit Oxalsäure sättigt, zur Trockne verdunstet, den Rückstand in wasserfreiem Alkohol auflöst, und die Lösung mehreremale umkrystallisirt. Dann wird es durch Kalihydrat aus dem Oxalat wieder abgeschieden.

Das Anilin hat folgende Eigenschaften: Es ist ein klares, farbloses, dünnflüssiges Liquidum von angenehmem Weingeruch und gewürzhaftem, brennendem Geschmack. Es bleibt noch bei —20° eben so dünnflüssig. Es ist flüchtig und verdunstet rasch, selbst in niedriger Temperatur, macht einen Fettfleck auf Papier, der aber in wenigen Augenblicken wieder verschwindet. Sein Siedepunkt ist +182°. Fritzsche giebt ihn höher an, nämlich +228°. Aber Hofmann hat ihn unveränderlich bei +182° gefunden, wie lange auch das Anilin siedete. Specifisches Gewicht = 1,020° bei +16°. Fritzsche fand es = 1,028. Das mit dem riechenden Oele gemengte Anilin ist so leicht, dass es auf Wasser schwimmt. Das Anilin bricht das Licht stark, und der Brechungsindex ist = 1,577. Es ist fast ein Nichtleiter für die Elektricität. Der schwache hydroelektrische Strom, welcher sich hindurchführen lässt, zersetzt es nicht.

Es nimmt leicht Sauerstoff aus der Luft auf, wird dadurch gelb und verharzt sich. Deshalb muss es in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas oder Kohlensäuregas destillirt werden. Das daraus gebildete Harz ist braun.

Das Anilin löst sich in Wasser und löst selbst Wasser auf. Das Anilin, welches das stark riechende Oel enthält, wird von Wasser viel mehr aufgelöst, als das reine Anilin, und es löst auch viel mehr Wasser auf. Aus dem Wasser wird es durch kohlensaures Kali abgeschieden, so wie auch durch Kochsalz und schwefelsaure Talkerde, wenn man sie darin auflöst. Das Wasser löst von reinem Anilin um so mehr auf, je wärmer es ist, und es wird beim Erkalten in Folge der Abscheidung von Anilin milchig. Das unreine riechende Anilin verhält sich umgekehrt. Es löst sich in grofser Menge in kaltem Wasser und diese Lösung trübt sich beim Erwärmen, selbst schon durch die Wärme der Hand. Die Lösung von der riechenden Base trübt sich ebenfalls, wenn man sie mit kleinen Quantitäten Schwefelsäure oder Oxalsäure nach einander versetzt, indem sich die reine Base zuerst mit der Säure vereinigt, und das weniger reine sich in Tropfen abscheidet. Die Flüssigkeit wird erst dann klar, wenn die Säure im Ueberschuss hinzukommt.

Die Lösung des Anilins in Wasser reagirt nicht alkalisch auf Curcuma- oder geröthetes Lackmuspapier, aber sie verwandelt die violette Farbe der Dahlia deutlich in eine grüne.

Wasserhaltiges Anilin wirkt auch nicht auf geröthetes Lackmuspapier, aber es bewirkt einen weifsen Rauch, wenn man ein in Salzsäure oder starke Salpetersäure getauchtes Glasrohr in seine Nähe bringt.

Das Anilin lässt sich nach allen Verhältnissen mit Wein- und Holzalkohol, Aceton, Aldehyd, Kohlensulfid, fetten und flüchtigen Oelen vermischen. Aether zieht es aus seiner Lösung in Wasser aus.

In der Wärme löst es Schwefel in grofser Menge auf, und dieser schiefst daraus beim Erkalten in glänzenden Prismen an. Phosphor löst sich ebenfalls darin auf, aber weniger. Arsenik ist darin unauflöslich. Es löst Campher und Colophon auf, aber nicht Copal. Auf Kautschuck hat es selbst im Sieden wenig Wirkung. Es coagulirt Eiweifs.

Das Anilin ist mit übereinstimmenden Resultaten von Fritzsche, Zinin und Hofmann analysirt worden. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff	12	77,453	Ammoniak	18,258
Wasserstoff	14	7,506	Paarling	81,742
Stickstoff	2	15,041		

Atomgewicht = 1163,86 . $NH^3 + C^{12}H^8$ = *an* Ak. Das wasserfreie Anilin vereinigt sich mit Wasser zu einem ölähnlichen Liquidum, welches 31 Proc. Wasser enthält, was ein wenig mehr als 6 At. auf 1 At. Anilin ausmacht. Da das wasserhaltige Anilin keine alkalische Reaction ausübt, so scheint das Ammoniak in dem Anilin nicht durch den alleinigen Einfluss von Wasser in Ammoniumoxyd verwandelt werden zu können, und es scheint daher diese Verbindung als eine gesättigte Lösung von Wasser in Anilin betrachtet werden zu müssen.

Anilinsalze. Das Anilin giebt im reinen Zustande neutrale und krystallisirende Salze mit den meisten Säuren, und es entwickelt Wärme bei seiner Vereinigung damit. Aber so lange das riechende Oel eingemengt ist, erhält man sie mit mehreren Säuren nicht krystallisirt. Regelmäfsig angeschossen erhält man sie am besten aus Alkohol, oder beim langsamen Erkalten einer gesättigten Lösung in siedendem Wasser. Diese Salze sind farblos, aber sie werden in der Luft bald rosenroth, besonders wenn sie feucht sind. Es bringt, gleichwie Ammoniumoxyd, theils Doppelsalze hervor und theils Salze, worin sich das neutrale Salz von einer anderen Base mit dem

Anilin vereinigt hat. Das Anilin wird durch Alkalien, selbst durch Ammoniak ausgetrieben, aber es treibt das letztere im Sieden aus. Es schlägt die beiden Oxyde des Eisens, die Thonerde und das Zinkoxyd nieder, aber es fällt nicht die Salze von Mangan, Kobalt, Nickel, Blei, Quecksilberoxydul, Silberoxyd und Chromoxyd.

Runge giebt als eine untrügliche Probe für die Gegenwart von Anilin an, dass, wenn man einen Spahn von Fichten oder Tannen in Anilin oder in eine Lösung von einem seiner Salze taucht, er allmälig gelb bis dunkelgelb wird. Eine Lösung in Aether giebt diese Färbung nicht eher, als bis Salzsäure hinzukommt, welche im Allgemeinen zur rascheren Hervorbringung der gelben Farbe beiträgt. Diese gelbe Farbe wird nicht durch Chlor zerstört. Sie wird nicht durch die Holzfaser selbst hervorgebracht, sondern durch einen von den Stoffen, womit sie durchdrungen ist. Sie entsteht auch auf Hollundermark. Diese Reaction ist so empfindlich, dass sie sichtbar hervorkommt durch eine Flüssigkeit, welche nur $\frac{1}{500.000}$ Anilin enthält. Inzwischen ist diese Reaction nicht so specifisch für Anilin, wie Runge vermuthete, indem Hofmann gezeigt hat, dass sie auch durch Coniin und durch die noch nicht angeführten Basen: Leukolin, Sinamin und Naphtalidin hervorgebracht werden kann.

Anilin-Chlorammonium (salzsaures Anilin), *an*Am€l, wird aus reinem Anilin mit Salzsäure sogleich in Gestalt eines Krystallbreies erhalten. Das unreine riechende Anilin giebt einen zähen Syrup, der kaum Merkmale von Krystallen giebt. Die rohe Basis theilt sich, wenn man sie in Aether löst und die Lösung mit Salzsäuregas oder mit ein wenig höchst concentrirter Salzsäure versetzt, in eine Lösung von dem Oel in Aether und darunter in ein zähes Liquidum von dem unreinen Salze. Das reine Salz ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, woraus es in feinen Nadeln anschiefst, welche einen stechenden Geschmack haben.

Quecksilberchlorid-Anilinammoniak, 3 Hg€l + *an*Ak, bildet, nach Hofmann, eine in Wasser unlösliche Verbindung. Aus einer Lösung des Chlorids in Wasser scheidet sie sich pflasterähnlich ab und schwimmt dann oben auf, aber aus einer Lösung in Alkohol schlägt sie sich pulverförmig nieder, worauf sie bald krystallinisch wird. Das Salz behält bei + 100° seine

Farblosigkeit, aber es fängt dann ein wenig Anilin an wegzugehen. Nach Laurent giebt es zwei Verbindungen dieser Art; die eine wird erhalten, wenn man eine Lösung von Quecksilberchlorid in Alkohol zu einer Lösung von Anilin in Alkohol setzt, ohne das letztere ganz auszufällen. Der dadurch gebildete Niederschlag ist krystallinisch perlmutterglänzend und $= 2\,Hg\,Gl + an\,Ak$. Die andere wird erhalten, wenn man die Lösungen in umgekehrter Ordnung zusammenbringt, so dass das Chlorid überschüssig bleibt. Sie schiefst in Nadeln an und scheint der Gegenstand von Hofmann's Beschreibung gewesen zu sein. Beim Kochen mit Wasser geht Anilin daraus weg, und das Salz wird gelb. Die siedend abfiltrirte Lösung setzt beim Erkalten ein wenig, dem Ansehen nach unverändertes Quecksilberchlorid-Anilinammoniak ab. In siedendem Alkohol löst es sich in geringer Quantität auf, und schlägt sich beim Erkalten krystallinisch daraus nieder. Es löst sich auch in Salzsäure auf, und hat man zu wenig Salzsäure genommen und erhitzt, so schmilzt es unter der Säure, ähnlich einem rothen Oele. Von mehr Säure wird es farblos aufgelöst, und aus der Lösung schiefst dann ein Salz in farblosen, schönen Krystallen an, die ein Doppelsalz von salzsaurem Anilin und Quecksilberchlorid zu sein scheinen.

Anilin schlägt aus *Kupferchlorid* einen grünen, krystallinischen Körper nieder, der eine Verbindung von Anilin mit dem Chlorid zu sein scheint.

Aus *Zinnchlorür* und *Antimonchlorid* fällt Anilin käseähnliche Masen, welche nach dem Auflösen in warmer Salzsäure beim Erkalten als krystallisirte Doppelsalze wieder anschiefsen.

Anilinammonium-Platinchlorid, $an\,Am\,Gl + Pt\,Gl^2$. Durch Vermischen der beiden Salze entsteht ein schwer lösliches, orangegelbes Doppelsalz, zu dessen Bildung aber ein wenig Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt werden muss. Bei einem Ueberschuss an Anilin entstehen Zersetzungs-Phänomene. Wird das salpetersaure Anilin vor dem Hinzusetzen des Chlorids mit seinem gleichen Volum Alkohol vermischt, so schlägt es sich nicht sogleich nieder, sondern das Salz krystallisirt nach einer Weile in schönen feinen Nadeln, die wenig löslich sind in Alkohol und noch weniger in einem Gemische davon mit Aether.

Anilin-Jodammonium (jodwasserstoffsaures Anilin), $an\,Am\,I$, krystallisirt in länglichen Tafeln, und wird erhalten, wenn man

Jod in Anilin auflöst. Die Flüssigkeit wird braun und setzt nach einiger Zeit das Salz ab. Das übrige Harzähnliche kann durch Aether weggewaschen werden. Wahrscheinlich wird das Salz leichter aus Jodwasserstoffsäure und Anilin erhalten.

Cyanwasserstoffsäure und Anilin bilden keine krystallisirte Verbindung.

Anilinammonium-Kieselfluorid krystallisirt nicht.

Schwefelsaures Anilinammoniumoxyd, $an\dot{A}m\ddot{S}$, wird leicht aus der Lösung der noch rohen Base in Aether erhalten, wenn man einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure hineintropft, wodurch die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Mit kaltem wasserfreien Alkohol wird dann der Aether und das Leukolinsalz ausgewaschen, worauf man den Rückstand in siedendem wasserfreien Alkohol auflöst und daraus anschiefsen lässt. Das Salz ist unauflöslich in Aether, sehr schwer löslich in kaltem wasserfreien Alkohol, aber in Alkohol um so löslicher, je mehr Wasser derselbe enthält, leicht löslich in Wasser, besonders in siedendem, so dass die Lösung beim Erkalten erstarrt. Bei freiwilliger Verdunstung bildet es Krystallkrusten. Die Lösung wird im Sieden sauer und roth, aber Wasserstoffsulfid nimmt die Farbe wieder weg. Beim Eintrocknen im Wasserbade wird es wasserfrei, aber es bekommt dabei eine blass rothgelbe Farbe. Bei der trockenen Destillation giebt es zuerst Anilin, darauf schweflige Säure, und lässt eine blasige, schwer verbrennbare Kohle zurück.

Das schwefelsaure Anilinammoniumoxyd erstarrt, wenn man es mit schwefelsaurer Thonerde vermischt, zu einem krystallisirten Doppelsalze, worin sich kleine octaëdrische Krystalle erkennen lassen. Mit schwefelsaurem Eisenoxyd bildet es eine dunkelrothe Flüssigkeit, das Anilin verwandelt sich in ein rothes Harz und die Lösung enthält dann Eisenoxydul. Mit schwefelsaurem Nickeloxyd und mit schwefelsaurem Kobaltoxyd geht es keine Verbindung ein, aber vermischt man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Anilin, so scheidet sich eine Verbindung von dem Salze mit Anilin ab, in Gestalt eines hellgrünen, krystallinischen Niederschlags, der eine Erhitzung von $+100^{0}$ verträgt. Sie besteht, nach Gerhardt, aus $\dot{C}u\ddot{S} + an Ak$.

Schwefligsaures Anilinammoniumoxyd wird krystallisirt erhalten, wenn man ein Uhrglas mit Anilin befeuchtet und schwefligsaures Gas dagegen strömen lässt. Lässt man wasserhaltiges

Anilin sich mit trockenem schwefligsauren Gas sättigen, so erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, welche destillirt werden kann, und welche in Gestalt eines farblosen Oels in die Vorlage übergeht und darin krystallinisch erstarrt.

Salpetersaures Anilinammoniumoxyd, *an* $\dot{A}m\ddot{\ddot{N}}$, wird aus Anilin mit einer etwas verdünnten Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt in concentrischen Nadeln, die durch Pressen zwischen Löschpapier trocken erhalten werden können. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt es zuerst, und darauf sublimirt es sich in Gestalt eines blumigen Ueberzugs auf dem Glase. Beim raschen Erhitzen geht zuerst ein wenig Anilin weg, darauf wird Stickoxydgas entwickelt, und die Masse verkohlt. Die Mutterlauge, aus welcher sich das Salz abgesetzt hat, ist roth, wie eine Kobaltlösung, und beim Verdunsten bildet sich an den Rändern eine blaue Efflorescenz. Wird das Anilin mit einer zu starken Salpetersäure vermischt, so erstarrt das Gemenge zu einer rosenrothen Krystallmasse.

Phosphorsaures Anilinammoniumoxyd. a) *Neutrales*, *an* $\dot{A}m^2\ddot{\ddot{P}} + \dot{H}$, wird nach Nicholson erhalten, wenn man eine etwas starke Lösung von Phosphorsäure mit Anilin im Ueberschuss vermischt, wobei die Masse zu einem Brei von Krystallen erstarrt, welche dieses Salz ausmachen. Das Wasser und übriggebliebenes Anilin können daraus durch Pressen entfernt werden. Das Salz schiefst aus einer im Sieden gesättigten Lösung in Spiritus beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen an, welche durch den Einfluss der Luft einen Stich in's Fleischrothe bekommen. Es verträgt nicht + 100°, ohne Anilin zu verlieren, und es wird dadurch noch röther. Es schmilzt leicht.

b) *Zweifach*, *an* $\dot{A}m\ddot{\ddot{P}} + \dot{H}$, wird erhalten, wenn man das vorhergehende Salz in einer eben so grofsen Gewichtsmenge Phosphorsäure auflöst, als zu dessen Bereitung angewandt wurde. Die Lösung wird dann im Wasserbade bis zur Krystallisation verdunstet. Beim Erkalten schiefst das Salz nach einigen Stunden in seideglänzenden Nadeln an, von denen die Mutterlauge mit ein wenig Aether abgewaschen werden kann. Nach dem Trocknen ist es farblos, aber es wird in der Luft leicht rosenroth. Es ist leicht auflöslich in Wasser und in Alkohol, und es löst sich auch etwas in Aether auf. Aus der Lösung in Wasser setzt sich das neutrale Salz ab.

c) ^{b}*Phosphorsaures* (pyrophosphorsaures) *Anilinammoniumoxyd* wird erhalten, wenn man ^{b}Phosphorsäure mit Anilin übersättigt, wobei sich jedoch immer ein wenig saures Salz mit dem neutralen mischt, welches also nicht rein erhalten werden kann. Dagegen kann das zweifach-^{b}phosphorsaure Salz rein erhalten werden, wenn man das Gemenge der beiden Salze in gelinder Wärme in einem grofsen Ueberschuss von der Säure auflöst, worauf es daraus beim Erkalten in weifsen Nadeln anschiefst, die sich leicht in Wasser lösen, unlöslich in Alkohol und in Aether sind, und welche 1 At. Krystallwasser enthalten, so dass sie also dieselbe Zusammensetzung wie das ^{c}phosphorsaure Salz haben. Das Salz wird leicht roth in der Luft, am schnellsten in Auflösung.

d) ^{a}*Phosphorsaures* wird erhalten, wenn man Pulver von glasiger Phosphorsäure mit einer Lösung von Anilin in Alkohol vermischt, wobei es die gewöhnliche gelatinöse Form dieser Salze annimmt. Ein Ueberschuss von Anilin wird mit Aether ausgewaschen. Das im luftleeren Raume getrocknete Salz bildet eine weifse amorphe Masse, welche in der Luft wieder klebrig und rosenroth wird. Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in Aether. Es besteht aus $an\dot{A}m\ddot{\bar{P}}$, oder richtiger aus 1 At. von dem neutralen ^{b}phosphorsauren Salze, gepaart mit 1 At. wasserfreier Phosphorsäure. Dieses Salz ist wasserfrei, und es kann auch erhalten werden, wenn man ^{c}phosphorsaures Anilinammoniumoxyd schmilzt, aber man erhält es dann roth gefärbt. Seine Lösung in Wasser löst ^{a}phosphorsaures Silberoxyd auf, aber die Lösung verträgt nicht das Sieden, sondern sie wird dadurch roth und setzt darauf Silber ab. Das Salz für sich geht durch Kochen in zweifach ^{c}phosphorsaures Salz über.

Arseniksaures Anilinammoniumoxyd wird wie das phosphorsaure Salz erhalten und ist auch diesem in allen Beziehungen ähnlich.

Mit *Kohlensäure* lässt sich das Anilin nicht vereinigen.

Oxalsaures Anilinammoniumoxyd, $an\dot{A}m\ddot{\bar{C}}$, schiefst aus einer im Sieden gesättigten Lösung in Wasser in sternförmig vereinigten, schiefen, rhombischen Prismen an, welche wasserfrei sind. Es wird am leichtesten erhalten, wenn man Oxalsäure in Alkohol auflöst und die Lösung mit Anilin sättigt, wo-

durch sie sich in einen Brei von kleinen Krystallen verwandelt, die mit Alkohol ausgewaschen und dann ausgepresst werden. Es ist sehr leicht auflöslich, besonders in warmem Wasser, wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Die Lösung in Wasser wird gern sauer, färbt sich bald in der Luft und schlägt ein braunrothes Pulver nieder. Seine Verwandlung bei der trockenen Destillation soll weiter unten angeführt werden.

Acetylsaures Anilinammoniumoxyd krystallisirt nicht, ist flüchtig und kann, nach Runge, mit Wasser überdestillirt werden.

Tartrylsaures Anilinammoniumoxyd schiefst aus seiner in der Wärme gesättigten Lösung in Wasser in langen Nadeln an.

Gallusgerbsaures Anilinammoniumoxyd fällt aus den Anilinsalzen durch Gerbsäure in weifsen Flocken nieder, die sich in siedendem Wasser und in Alkohol lösen. Mit Galläpfelinfusion wird ein gefärbter Niederschlag erhalten.

Pikrinsalpetersaures Anilinammoniumoxyd wird erhalten, wenn man die Lösung der Säure in Alkohol mit Anilin versetzt. Das Salz bildet einen citronengelben Niederschlag, der sich in siedendem Alkohol auflöst und beim Erkalten daraus wieder anschiefst.

Verwandlungen des Anilins. 1. In der Luft färbt sich sowohl das Anilin als auch die Salze desselben, besonders im wasserhaltigen Zustande, gleichwie dieses, wie wir gesehen haben, mit den sauerstofffreien Basen Nicotin und Coniin der Fall ist. Das Anilin wird braun, und die Salze braun oder roth. Die freie Base verwandelt sich in einen harzähnlichen Körper, welcher noch nicht genauer untersucht worden ist, der aber vielleicht noch basisch ist und das Ammoniak mit einem veränderten Paarling enthält.

2. Durch *Salzbilder.* a) Durch *Chlor.* Lässt man Anilin allein oder in Wasser Chlorgas absorbiren, so verwandelt es sich in eine Masse, die wie Theer aussieht. Destillirt man diese mit Wasser, so geht mit den Wasserdämpfen ein krystallisirender Körper über, welcher ein Verwandlungsproduct des Anilins ist, worin 3 Aequivalente Wasserstoff gegen 3 Aequivalente Chlor ausgewechselt worden sind $= C^{12}H^{6}Cl^{6}$. Es ist Trichloranilin genannt worden, und ich werde es bei den Verwandlungsproducten des Indigo's näher beschreiben. Nachdem das Wasser übergegangen ist und das blofse Harz erhitzt wird, folgt ein

gelbes Oel, welches krystallinisch erstarrt, und welches die bereits Bd. IV S. 712 angeführte Trichlorphanolsäure ist.

b) Durch *Brom.* Vermischt man eine Lösung von Anilin in Salzsäure mit Bromwasser, so erhält man einen weifsen, sich schwach in's Blaue ziehenden Niederschlag, der bald nachher krystallinisch wird, und welcher bei den Verwandlungsproducten des Indigo's beschrieben werden soll.

Wiewohl also das Anilin durch Salzbilder zerstört wird, so werden wir doch weiter unten Basen kennen lernen, von denen anzunehmen ist, dass sie aus Anilin durch Auswechselung von Wasserstoff gegen Salzbilder entstanden.

c) Durch *Chlorcyan.* Laurent giebt an, dass, wenn man festes Chlorcyan mit wasserhaltigem Anilin unter Wasser übergiefst, sich Anilin-Chlorammonium bildet, welches von dem Wasser aufgelöst wird, und ein unaufgelöster krystallisirender Körper, welcher eine Verbindung von einem niedrigeren Chlorür von Cyan mit einem so veränderten Anilin ist, dass das Ammoniak darin in Amid übergegangen ist, ein Anilinamid. Es kann aus $Cy^3Cl + 2NH^2C^{12}H^8$ zusammengesetzt betrachtet werden. Aber wird es in einem Destillationsgefäfse erhitzt, so geht 1 Aequival. Salzsäure weg und es bleibt eine Verbindung zurück, welche durch $(Cy^2 + NH^2C^{12}H^8) + (Cy + NH^2C^{12}H^6)$ repräsentirt werden kann. Das letzte Glied kann auch $NHC^{12}H^8Cy$ sein, wonach sie Anilinimid enthalten würde. Behandelt man dagegen die Verbindung mit Kalihydrat, so wird das Chloräquivalent gegen 1 At. Sauerstoff ausgewechselt, und man erhält $Cy^3O + 2NH^2C^{12}H^8$. Diese Formeln drücken nur eine Probabilitäts-Zusammensetzung aus, aber sie enthalten die Grundstoffe in der richtigen Anzahl, wenn Laurent's Analysen richtig sind.

d) Durch *Kieselfluorid.* Wasserfreies Anilin absorbirt, nach Laurent und Delbos, Kieselfluoridgas. Wird die Verbindung mit Alkohol von 0,86 specifischem Gewicht übergossen, so zieht dieser Anilinfluorammonium aus und lässt eine in Wasser unlösliche Verbindung zurück, welche Wasser aus dem Alkohol aufgenommen hat. Sie löst sich in siedendem Alkohol und schiefst daraus in Krystallen an, welche nachher sublimirt werden können. Sie bestehen aus Fluor, Kiesel, Anilamid und Wasser. Kali scheidet daraus Fluor, Anilin und Kieselsäure ab.

2. Durch *oxydirende Säuren.* a) Mit *Salpetersäure.* Wasser-

freies Anilin färbt sich, wenn man es mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure vermischt, augenblicklich tief und sehr schön blau; diese Farbe geht bei der gelindesten Erhitzung in Gelb über, darauf beginnt eine heftige Einwirkung, die zuweilen mit Explosion endigt. Die Flüssigkeit durchläuft alle Farbentöne, bis in's tiefste Scharlachroth, und setzt zuletzt rothe, tafelförmige Krystalle ab, welche Pikrinsalpetersäure sind.

b) Mit *chloriger Säure*. Die blaue Farbe, welche das Anilin im Anfange durch Salpetersäure annimmt, scheint einem intermediären Verwandlungsproduct anzugehören, welches noch basisch ist. Es wird auch hervorgebracht, wenn man eine Lösung von Anilin-Chlorammonium mit chloriger Säure vermischt, wobei die ganze Masse, wenn sie hinreichend concentrirt war, zu einem blauen Krystallbrei erstarrt. Diese blaue Verbindung ist nicht weiter untersucht worden. Die blaue Färbung macht eine Art Reactionsprobe auf Anilin und seine Salze aus. Beim Zusatz eines geringen Ueberschusses von Säure wird sie roth, aber durch Sättigen dieses Ueberschusses mit Alkali wieder blau. Durch zuviel Säure entwickelt sich Chlor und die Reaction wird zerstört. Als Reactionsprobe stellt man sie mit einer Lösung von unterchlorigsaurer Kalkerde an, in die man die Lösung des Anilins oder eines seiner Salze eintropft. Das Gemische färbt sich dann blau, aber die Flüssigkeit überzieht sich bald mit einer schillernden Haut, und die Farbe geht in schmutzig roth über. Die Reaction zeigt sich schwach in Alkohollösungen und gar nicht in Aether. War das Anilin mit Leukolin verunreinigt, so scheidet sich dieses in braunen Tropfen auf der Oberfläche der blauen Flüssigkeit ab.

c) Durch *Chlorsäure*. Wird das Anilin in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit starker Salzsäure vermischt und dann eine Krystallschuppe von chlorsaurem Kali nach der anderen hineingeworfen, so bildet sich nicht der blaue Körper, sondern es setzt sich bald darauf ein anderer Körper in kleinen gelben Schuppen ab. Dieser Körper, welcher den unpassenden, empirischen Namen *Chloranil* erhalten hat, ist ein Oxal-Oxychlorür $= \ddot{C} + 2\,C\,Cl$, welches bei den Verwandlungsproducten des Indigo's ausführlicher beschrieben werden soll. — Wendet man nicht Alkohol an, sondern giefst starke Salzsäure unmittelbar auf Anilin und setzt dann das chlorsaure Kali hinzu, so ist die Einwirkung sehr heftig und man erhält einen rothen

harzähnlichen Körper. Wird dieser nach dem Waschen in Alkohol aufgelöst, so bleibt das Oxal-Oxychlorür (Chloranil) ungelöst zurück. Wird der Alkohol abgedunstet und der Rückstand in gelinder Wärme der trockenen Destillation unterworfen, so sublimirt sich Oxal-Oxychlorür, darauf kommt Salzsäure, und in der Retorte bleibt eine Verbindung zurück, welche zu Krystallen erstarrt und $C^{12}Cl^{10}$ ist, von Erdmann *gechlortes Chlorindopten* genannt, und worauf wir bei den Verwandlungsproducten des Indigo's wieder zurückkommen.

d) Mit *Chromsäure.* Diese Säure giebt mit Anilin und dessen Salzen einen Niederschlag, welcher, je nach einer ungleichen Concentration, grün, blau oder schwarz ist, der aber nicht hinsichtlich seiner Natur untersucht worden ist.

e) Mit *übermangansaurem Kali* in Auflösung erstarrt das Anilin zu einem Brei von Mangansuperoxyd. Die Flüssigkeit enthält Oxalsäure und Ammoniak.

3. Durch *Kalium.* Wasserfreies Anilin löst Kalium unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf und verwandelt sich damit in einen violetten Brei, auf dem Tropfen von unverändertem Anilin stehen. Die Natur dieser Verbindung ist noch nicht untersucht worden. Cyankalium bildet sich dabei nicht. Aber dasselbe entsteht, wenn man Kalium in dem Gase von Anilin erhitzt, und es kann aus der dabei sich bildenden schwarzen kohligen Masse ausgezogen werden.

4. *Trockne Destillation der Anilinsalze.* a) *Oxalsaures Anilinammoniumoxyd.* Gerhardt hat angegeben, dass sich dieses Salz in einer Temperatur von + 100° bis + 180° in eine geschmolzene röthliche Masse verwandelt, welche bei dieser Temperatur nicht flüchtig ist, und welche beim Erkalten butterähnlich erstarrt und sich mit Krystallen anfüllt. Das Salz hat sich dabei auf zweifache Weise zersetzt: In einem Theil sind 2 At. Wasser aus 1 At. von dem Salze weggegangen. Von diesen beiden Atomen Wasser ist das eine aus dem Ammoniumoxyd abgeschieden, und dieses dadurch zu Ammoniak reducirt worden, und das zweite hat sich gebildet aus 1 Aequivalent Wasserstoff aus dem Ammoniak und 1 At. Sauerstoff aus der Oxalsäure, wodurch Oxamid entstanden ist, welches sich aber mit dem $C^{12}H^8$ des Anilins in gepaarter Verbindung erhalten hat, mit einem Wort, es hat sich ein *Oxanilamid* gebildet. Gerhardt nennt es *Oxanilid.* Ein anderer Theil von dem

Salze hat eine etwas tiefere Veränderung erlitten. Das Anilinammoniumoxyd hat sich in Anilinamid verwandelt, aber das Oxaloxyd = Ĝ hat aufserdem 1 Aequiv. Wasserstoff aufgenommen und sich in $C^2H^2O^2$, d. h. Formyloxyd verwandelt, welches sich mit dem Anilinamid vereinigte zu einem *Formanilamid*, von Gerhardt *Formanilid* genannt. Die Bildung des Formyloxyds, besonders der Zuschuss von Wasserstoff darin, steht ohne Zweifel im Zusammenhang mit der Bildung eines rothen Farbstoffs, der sich gleichzeitig bildet, der aber nicht mit diesen Anilinamiden vereinigt ist.

Man trennt diese beiden Amidverbindungen sehr leicht von einander durch ihre ungleiche Löslichkeit in kaltem Alkohol, welcher das Formanilamid und den rothen Farbstoff auszieht, und das Oxanilinamid ungelöst lässt.

Oxanilinamid. Es schmilzt bei + 245° und erstarrt krystallinisch. Darüber hinaus fängt es an sich in Krystallen zu sublimiren, bei + 320° kommt es in's Sieden, giebt zum Husten reizende Dämpfe, indem der gröfste Theil davon unverändert übergeht. Es ist in kaltem und siedendem Wasser unauflöslich, nicht löslich in kaltem und wenig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken im Sieden nicht darauf. Durch Erhitzen mit concentrirtem Kalihydrat bringt es oxalsaures Kali und freies Anilin hervor. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte unverändert auf, und Wasser scheidet es daraus wieder ab. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	14	70,036
Wasserstoff . .	12	4,987
Stickstoff . . .	2	11,658
Sauerstoff. . .	2	13,319

Atomgewicht = 1501,62 . NH^2Ĝ + $C^{12}H^8$, d. h. 1 At. Oxamid gepaart mit $C^{12}H^8$ = *an* AdĜ.

Verwandlungen des Oxanilinamids. 1. Durch *Brom.* Es wird davon lebhaft angegriffen unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure. Der mit Aether gewaschene Rückstand kann aufgelöst und krystallisirt werden, aber seine Natur ist nicht durch weitere Versuche bestimmt worden.

2. Durch *concentrirte Schwefelsäure* entwickelt es beim gelinden Erhitzen ein Gemenge von gleichen Theilen Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas. Wird nach deren beendigter

Entwickelung die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so schlägt sich eine gepaarte Schwefelsäure nieder, die *Anilaminschwefelsäure*, welche weiter unten angeführt werden soll.

3. *Salpetersäure* wirkt kalt nicht auf das Oxanilinamid ein, aber in der Wärme wird sie dadurch zerstört, unter Entwickelung von Stickoxydgas.

4. Durch *geschmolzenes Kalihydrat* wird es in Oxalsäure und in Anilin zersetzt, welches letztere abdestillirt. Mit trockenem Barythydrat giebt es beim gelinden Erhitzen dieselben Producte, aber die Einwirkung wird zuweilen so heftig, dass sich ein Theil von der Masse verkohlt oder in offener Luft entzündet.

Formanilinamid. Es ist in der Alkohollösung enthalten, welche das Oxanilinamid zurückgelassen hat. Man destillirt den Alkohol gröfstentheils ab und setzt dann Wasser hinzu, welches eine unbedeutende Quantität von dem färbenden Körper ausfällt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird freiwillig verdunsten gelassen. Beim Verdunsten in der Wärme fällt das Formanilinamid geschmolzen nieder, und erstarrt dann schwierig.

Es krystallisirt in langen, platten, rechtwinkligen Prismen, welche von den schmaleren Seiten zweiseitig zugespitzt, und den Krystallen von Harnstoff sehr ähnlich sind. Es ist neutral und schmeckt bitter, schmilzt bei + 46°, erhält sich dann lange Zeit flüssig und erstarrt erst, wenn es berührt wird. Unter Wasser geschmolzen kann es sich mehrere Tage lang flüssig erhalten. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, aber noch leichter löslich in Alkohol.

Das Formanilinamid besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	14	69,459
Wasserstoff . .	14	5,770
Stickstoff . . .	2	11,562
Sauerstoff. . .	2	13,209

Atomgewicht = 1514,10. $NH^2C^2H^2O^2 + C^{12}H^8$, d. h. 1 At. von dem Amid der Formylsäure gepaart mit $C^{12}H^8 = an\,Ad\,\ddot{F}o$. Das Amid der Formylsäure ist allerdings noch nicht in ungepaartem Zustande bekannt, aber es ist nach dem Angeführten wahrscheinlich, dass es in Zukunft dargestellt werden wird, gleichwie es auch wahrscheinlich ist, dass auch von anderen ähnlichen Basen solche Amidverbindungen entdeckt werden.

Die *Verwandlungen des Formanilinamids* sind im Ganzen denen des Oxanilinamids ähnlich. Wird es mit einer etwas verdünnten Schwefelsäure gekocht, so bildet sich schwefelsaures Anilinammoniumoxyd, und Formylsäure destillirt mit dem Wasser über. Durch warme concentrirte Schwefelsäure wird es zersetzt in reines Kohlenoxydgas, welches weggeht, und in Anilaminschwefelsäure, welche durch Wasser aus der Schwefelsäure ausgefällt wird.

b) *Schwefelsaures Anilinammoniumoxyd* giebt beim Erhitzen in einer Retorte von 2 At. Salz, 1 At. Anilin und 1 At. Wasser. In der Retorte bleibt 1 At. von einer wasserhaltigen gepaarten Schwefelsäure zurück, welche Gerhardt *Acide sulfanilique* genannt hat, die wir aber *Anilinaminschwefelsäure* nennen wollen, weil sie aus $\dot{H}\ddot{S} + \ddot{S}NH^2 + C^{12}H^8$ besteht, d. h. aus 1 At. wasserhaltiger Schwefelsäure und 1 At. von dem Amid der Schwefelsäure, gepaart mit $C^{12}H^8$ oder dem Paarling im Anilin.

Um die Zusammensetzung dieser Säure leichter fasslich zu machen, will ich hier anführen, dass das Salz, welches Th. III. S. 297 unter dem Namen schwefelsaures Ammoniak, Rose's *Sulfatammon*, angeführt wurde, nicht die dort angegebene Zusammensetzung $= NH^3\ddot{S}$ hat, sondern, wie Laurent gezeigt hat, aminschwefelsaures Ammoniumoxyd ist. Das Atomgewicht davon ist nämlich doppelt so grofs, als die oben angeführte Formel ausdrückt, und das Salz besteht aus $N\dot{H}^4\ddot{S} + NH^2\ddot{S}$. Daraus erklärt sich deutlich und einfach, was vorher so unbegreiflich schien, dass das in Wasser aufgelöste Salz nicht durch Barytsalze gefällt wird, indem gepaarte Schwefelsäuren im Allgemeinen leichtlösliche Salze mit Baryterde geben. Die hier in Rede stehende Säure ist dieselbe Aminschwefelsäure, worin aber das Amid mit dem Paarling des Anilins $= C^{12}H^8$ verbunden ist *).

*) Dass die hier gegebene Deutung der Natur des für schwefelsaures Ammoniak gehaltenen Salzes nicht schon im dritten Theile angewandt wurde, hat darin seinen Grund, dass diese Ansicht beim Druck damals noch nicht ausgemittelt war. Sie gilt für alle Salze von wasserfreien Säuren mit Ammoniak. Also ist das Salz, was Th. III. S. 316 kohlensaures Ammoniak $= NH^3\ddot{C}$ genannt wurde, aminkohlensaures Ammoniumoxyd $= N\dot{H}^4\ddot{C} + NH^2\dot{C}$, und in der Folge werden wir die Aminkohlensäure in mehreren organischen Verbindungen kennen lernen. Schwef-

Anilinaminschwefelsäure. Die beste Bereitungsmethode dieser Säure besteht nicht in dem Erhitzen des schwefelsauren Anilinammoniumoxyds, denn das Salz schmilzt nicht, muss fortwährend umgerührt werden, zersetzt sich daher nicht gleichmäfsig und man erhält leicht eine gefärbte Säure. Mit gröfserer Sicherheit wird diese Säure rein erhalten, wenn man Oxanilinamid oder Formanilinamid unter gelindem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Man vermischt z. B. Oxanilinamid mit Schwefelsäure zu einem Brei, erhitzt diesen gelinde auf einem Sandbade, so lange sich noch Gas daraus entwickelt, und lässt ihn dann erkalten. Man stellt ihn nun unter eine Glocke neben eine Schale mit Wasser, um die Schwefelsäure allmälig ohne Entwickelung von Wärme zu verdünnen. Die Masse erstarrt dabei zu einem Brei von Krystallen, von denen man die Säure abtropfen lässt, worauf man sie mit kaltem Wasser abwäscht, darauf in siedendem auflöst und daraus anschiefsen lässt, wobei sie grofse, glänzende, rhombische Blätter bildet. Die Säure hat einen sehr sauren Geschmack, aber sie ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. Die krystallisirte Säure besteht nach Gerhardt's Analyse aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	12	41,630
Wasserstoff . . .	14	4,034
Stickstoff . . .	2	8,085
Schwefel . . .	2	18,542
Sauerstoff . . .	6	27,709

Atomgewicht = 2165,36 . $\dot{H}\ddot{S} + \ddot{S}NH^2C^{12}H^8 = \dot{H}\ddot{S} + an\,Ad\ddot{S}$. Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist 2052,88. Sie entsteht aus diesen Amiden dadurch, dass in dem Oxanilinamid die Hälfte des Kohlenstoffs im Oxaloxyd auf Kosten von 1 At. Schwefelsäure in Kohlensäure verwandelt wird, und sich in dem Formanilinamid der Wasserstoff des Formyloxyds mit 1 At. Sauerstoff aus der Schwefelsäure vereinigt, während in beiden Fällen $\ddot{S}$ mit dem Anilinamid an die Stelle des zerstörten organischen Oxyds in die Verbindung eintritt.

Anilinaminschwefelsaure Salze. Diese Säure ist sehr stark und treibt Kohlensäure unter heftigem Brausen aus. Sie bil-

ligsaures Ammoniak, $NH^3\ddot{S}$, ist aminschwefligsaures Ammoniumoxyd = $\dot{N}H^4\ddot{S} + NH^2\dot{S}$.

det neutrale, in Wasser lösliche Salze, aus deren Lösungen die Säure durch stärkere Säuren in Gestalt von feinen Nadeln ausgefällt wird. Werden diese Salze in fester Form erhitzt, so entzünden sie sich und verbrennen mit Entwickelung von schwefliger Säure und mit Zurücklassung eines neutralen schwefelsauren Salzes. Es ist nur eine kleine Anzahl von diesen Salzen studirt worden.

Anilinaminschwefelsaures Natron, $\dot{Na}\ddot{S} + an\,Ad\,\ddot{S}$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in ziemlich grofsen 8seitigen Tafeln, welche 1 At. oder $14\frac{1}{2}$ Proc. Wasser enthalten, was sie in trockener und warmer Luft verlieren. Gerhardt giebt an, dass er dieses Salz einmal in grofsen Prismen mit 12 At. oder $52\frac{1}{2}$ Proc. Krystallwasser erhalten habe, worin das Salz beim gelinden Erhitzen schmolz, aber beim Erkalten krystallinisch wieder erstarrte. Das Salz mit 1 At. Wasser ist leicht löslich in Wasser, auch löslich in Alkohol, und es schiefst aus dessen in der Wärme gesättigten Lösung in prismatischen Nadeln an. In Aether ist es unauflöslich. Bei der Zersetzung durch Erhitzen bläst es sich mit einer wurmförmigen Bewegung auf.

Anilinaminschwefelsaures Ammoniumoxyd schiefst beim freiwilligen Verdunsten in dünnen, glänzenden, rechtwinkligen Tafeln an, welche kein Krystallwasser enthalten. Es ist in Wasser leicht auflöslich.

Anilinaminschwefelsaure Baryterde ist ziemlich leicht auflöslich und schiefst in rechtwinkligen Prismen an.

Anilinaminschwefelsaures Kupferoxyd löst sich in Wasser mit hellgrüner Farbe auf und schiefst daraus in kurzen, harten und glänzenden Prismen an, welche eine so dunkelgrüne Farbe haben, dass sie fast schwarz aussehen. Sie enthalten 4 At. Krystallwasser, welches erst über $+ 100^0$ weggeht. Das wasserfreie Salz ist gelb, aber es löst sich in Wasser mit hellgrüner Farbe wieder auf. Wird die Lösung siedend verdunstet, so setzt sich das Salz daraus gelb und wasserfrei ab.

Anilinaminschwefelsaures Silberoxyd ist löslich und schiefst in glänzenden Schuppen an, aber es wird leicht zerstört, wobei Silber reducirt wird.

Anilinaminschwefelsaures Anilinammoniumoxyd wird erhalten, wenn man Anilin und die Säure zusammen in der Wärme in Wasser auflöst. Beim Erkalten schiefst dann zuerst

ein Ueberschuss von der Säure an, und darauf wird das Anilinsalz in Blättern erhalten.

Verwandlungen der Anilinaminschwefelsäure. a) Durch *Salzbilder. Chlor* in Wasser färbt die Säure roth und darauf rothbraun. *Brom* in sehr verdünnter Auflösung giebt einen weifsen, käsigen, nicht weiter untersuchten Niederschlag. b) Durch *Säuren.* Salpetersäure wirkt kalt nicht darauf. In der Wärme entwickelt sich Stickoxydgas, die Flüssigkeit wird roth und setzt beim Erkalten eine rothe harzähnliche Masse ab, ohne Merkmale von Krystallen. *Chromsäure* färbt die Lösung der Säure roth, aber sie scheidet daraus nichts ab. c) Durch *trockene Destillation.* Wird die Säure der trockenen Destillation unterworfen, so verkohlt sie sich, ohne zu schmelzen, und sie behält dabei die Form der Krystalle. Es entwickelt sich schwefligsaures Gas, und in die Vorlage geht geschmolzenes schwefligsaures Anilinammoniumoxyd über, welches darin zu Krystallen erstarrt. d) Durch *Schmelzen mit Kalihydrat* entwickeln sich 2 At. Anilin, während 1 At. schwefelsaures Kali zurückbleibt, Bei der Behandlung mit kaustischem Kali entwickelt sich keine von den Verbindungen, welche Anilinamid enthalten, auch kein Ammoniak, sondern nur Anilin.

5. *Anilin behandelt mit Benzoëbiacichlorid.* Gerhardt giebt an, dass, wenn man das Acichlorid in kurzen Zwischenräumen tropfenweise auf wasserfreies Anilin fallen lässt, die Masse sich erhitzt, roth färbt, und bald darauf krystallinisch erstarrt. Diese Masse wird dann mit siedendem Wasser gewaschen, welches Anilin-Chlorammonium auflöst, darauf mit kaltem Wasser, welches ein wenig kohlensaures Natron enthält, um vielleicht abgeschiedene freie Benzoësäure wegzunehmen, und darauf in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus sie beim Erkalten und nachher bei freiwilliger Verdunstung in gefärbten Krystallen anschiefst, welche der trockenen Destillation unterworfen werden, um sie von dem Färbenden zu befreien. Sie schmilzt dabei und geht in Gestalt eines farblosen Oels über, welches schon in dem Retortenhalse krystallinisch erstarrt. Was zuletzt übergeht, muss in einer besonderen Vorlage aufgesammelt werden, weil es mit einem ölähnlichen Körper gemengt ist, der nicht erstarrt. In der Retorte bleibt ein wenig Kohle zurück. Den zuerst übergehenden, krystallisirten Theil hat Gerhardt *Benzanilid* genannt, aber es ist in der That eine

Verbindung von Benzamid mit dem Paarling des Anilins $= C^{12}H^8$, und er muss genannt werden:

Benzanilinamid. Durch Auflösen in Alkohol und freiwillige Verdunstung wird es in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt erhalten, welche in Wasser unauflöslich sind. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	26	79,220
Wasserstoff . . .	22	5,568
Stickstoff . . .	2	7,100
Sauerstoff . . .	2	8,112

Atomgewicht $= 2465{,}46$. $(NH^2 + C^{14}H^{10}O^2) + C^{12}H^8$. Bei seiner Bildung entstehen aus 1 At. Benzoëbiacichlorid und 6 At. Anilinammoniak, 3 At. Anilin-Chlorammonium und 3 At. Benzanilinamid, die letzteren gebildet durch Verlust von 3 Aequiv Wasserstoff, welche zur Bildung von Ammonium in den 3 Aequiv. Anilin-Chlorammonium angewandt worden sind.

6. Durch *Kohlensulfid*. Das Anilin entwickelt, nach Hofmann, wenn man es mit Kohlensulfid vermischt, Schwefelwasserstoff und verwandelt sich in einen schuppig krystallisirten Körper, welcher aus $C^{13}H^{12}N^2S$ zusammengesetzt ist, und der auch erhalten wird, wenn man Anilin-Rhodanammonium der trockenen Destillation unterwirft.

Wird diese Schwefelverbindung mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol übergossen, so löst sie sich allmälig darin auf, der Schwefel wird gegen den Sauerstoff aus dem Kali ausgewechselt, und aus der so gebildeten Lösung, welche Schwefelkalium enthält, schiefst ein Körper in schönen farblosen Krystallen an, welcher aus $C^{13}H^{12}N^2O$ besteht. Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man Kohlenacichloridgas von Anilin absorbiren lässt, wodurch sich dieses in eine krystallisirte Masse verwandelt, aus welcher Wasser Anilin-Chlorammonium auflöst, mit Zurücklassung von Krystallen, welche dieser Körper sind.

Die Zusammensetzung dieser Körper scheint von einer ähnlichen Natur zu sein, wie die der vorhergehenden, auf die Weise, dass sie Anilinamide sind, der erstere von Kohlensulfid $= \acute{C}NH^2 + C^{12}H^8$, und der letztere von Kohlensäure $= \dot{C}NH^2 + C^{12}H^8$. Ihre Zusammensetzung wird sicher den

Schlüssel zur Erklärung der Zusammensetzung vieler quaternärer Körper geben, welche wir jetzt noch nicht verstehen.

7. Durch *Cyansäure*. Ein Gemenge von schwefelsaurem Anilin mit cyansaurem Kali setzt nach einigen Augenblicken Krystalle von einem Körper ab, welcher die Zusammensetzung von cyansaurem Anilinammoniumoxyd hat, aber dieses Salz nicht ist, da Alkalien nicht Anilin, und Säuren auch nicht Cyansäure, oder deren Verwandlungsproducte daraus abscheiden. Hofmann hält ihn für Urenoxyd - Ammoniak (Harnstoff), worin das Ammoniak gegen Anilin ausgewechselt worden ist. Wiewohl diese Ansicht mit der Zusammensetzung übereinstimmt, so hat sie doch den Umstand gegen sich, dass die Verbindung dann von Ammoniak mit zwei verschiedenen Paarlingen ausgemacht werden würde. Es steht vielmehr zu vermuthen, dass die Bestandtheile der Cyansäure mit dem Paarlinge im Anilin eine Verbindung eingegangen sind, um damit einen ganz neuen Paarling zu bilden. Es ist noch nicht untersucht worden, wie sich dieser neue Körper, verglichen mit Urenoxydammoniak, gegen Salpetersäure und Oxalsäure verhält.

Das Anilin scheint auf lebende Thiere kräftig einzuwirken. Ein Kaninchen, dem $\frac{1}{2}$ Gramm davon mit $1\frac{1}{2}$ Gramm Wasser verdünnt eingegeben wurde, bekam heftige klonische Krämpfe, denen sehr erschwertes und verlangsamtes Athmen und völlige Lähmung mit erweiterten Pupillen folgte. Nach 24 Stunden war der Normalzustand noch nicht zurückgekehrt, das Thier wurde getödtet, aber es fand sich beim Oeffnen nichts Bemerkenswerthes. Auf die Augen gestrichen bewirkte es umgekehrt eine Zusammenziehung der Pupille.

Leukolin.

Diese Basis wurde von Runge im Steinkohlenöl gleichzeitig mit dem Anilin entdeckt. Er nannte sie *Leukol*, von λευκός, weifs, aus dem Grunde, weil sie mit Reagentien keine gefärbte Reactionen hervorbringt, wie Anilin und Pyrolin, von denen das erstere blaue, rothe und gelbe und das letztere eine rothe Reaction hervorbringt.

Darauf wurde sie 1844 von Gerhardt durch Destillation des Strychnins, Chinins und Cinchonins mit Kalihydrat erhalten, und von ihm *Quinolin* genannt, was einige deutsche Chemiker mit

Chinolin übersetzten. Zuletzt wurde sie vollständiger von Hofmann studirt, welcher zeigte, dass Leukolin und Quinolin einerlei Körper sind.

Wir haben beim Anilin gesehen, wie Anilin und Leukolin zusammen aus dem Steinkohlenöl abgeschieden und wie beide Basen durch Destillation getrennt werden, wobei das Anilin zuerst übergeht und darauf ein Gemenge von Anilin und Leukolin folgt, worin das erstere rasch abnimmt. Ob das Anilin aufgehört hat überzugehen, prüft man auf die Weise, dass man einen Tropfen von dem Destillate in ein Gemische von unterchlorigsaurer Kalkerde und Wasser fallen lässt; so bald dieses dadurch nicht mehr blau oder bläulich wird, ist alles Anilin übergegangen, und was dann überdestillirt, ist Leukolin, ungefähr $^{2}/_{3}$ vom Gewicht der gemengten Basen ausmachend. Aber das Destillat ist gewöhnlich gelblich. Um es farblos zu erhalten, fällt man eine Lösung von Quecksilberchlorid in Alkohol mit Leukolin, und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag durch Wasserstoffsulfid in Wasser, verdunstet das dabei in der Lösung erhaltene salzsaure Leukolin, und destillirt das Salz mit Kalihydrat. Das Uebergehende ist bis auf den letzten Tropfen farblos.

Es ist ein ölähnliches Liquidum von angenehmem Geruch, der an Bittermandelöl erinnert, und von einem sehr brennenden Geschmack. Es erhält sich bei — 20° flüssig. Sein Siedepunkt = + 239°. Sein specif. Gewicht = 1,081 bei + 10°. Es bricht das Licht stärker als Anilin, und der Brechungscoëfficient ist 1,645, gleich mit dem vom Kohlensulfid. Es ist ein gänzlicher Nichtleiter für die Elektricität, und reagirt wie Anilin nur auf die violette Farbe der Dahlia alkalisch.

Es absorbirt Sauerstoff aus der Luft, wird dadurch gelb und verharzt, und es lässt dann aus dieser Ursache einen gelben Rückstand, wenn man es destillirt. Es kann entzündet werden und brennt mit leuchtender und rufsender Flamme.

In Gasform verträgt das Leukolin das Glühen, und es kann durch glühende kaustische Kalkerde geleitet werden, ohne dass es sich zersetzt.

Es löst sich wenig in kaltem und etwas mehr in siedendem Wasser, und es wird daraus von Aether aufgenommen. Es lässt sich nach allen Verhältnissen mit Wein- und Holzalkohol, Aether, Aldehyd, Aceton, Kohlensulfid, fetten und flüchtigen

Oelen vermischen. Gegen Schwefel, Phosphor, Arsenik, Colophonium, Copal, Campher und Kautschuck verhält es sich ähnlich, wie Anilin, aber es fällt nicht Eiweifs.

Das Leukolin ist von Hofmann und (Quinolin) von Bromeis mit übereinstimmenden Resultaten analysirt worden. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff .	18	83,104		
Wasserstoff	16	6,136	Ammoniak	13,06
Stickstoff . .	2	10,760	Paarling	86,94

Atomgewicht = 1627,06 . $NH^3 + C^{18}H^{10}$ = *lk*Ak.

Bromeis bestätigte das Atomgewicht durch die Analyse des Platindoppelsalzes, aber er nahm in der Berechnung 19 At. Kohlenstoff an, oder 1 At. davon mehr, als dem Resultat der Analyse entspricht. Er fand, dass sich das Leukolin mit 2 At. Wasser vereinigt zu *lk*Ȧm + Ḣ, wenn man es mit Wasser von 0° übergiefst. Es erhält sich flüssig und erstarrt selbst nicht bei — 20°. Beim Erwärmen bis zu + 15° wird es trübe, indem es das eine Wasseratom verliert, aber es bleibt noch bei + 100° Leukolinammoniumoxyd. Darüber verliert es das Wasser und wird Leukolinammoniak.

Leukolinsalze. Diese Salze krystallisiren weit weniger leicht, als die vom Anilin. Sie sind geruchlos. Alkalien scheiden daraus das Leukolin in Gestalt eines Coagulums ab, welches sich allmälig zu einem Oel umändert. Ammoniak treibt es in der Kälte aus und in der Wärme wird es durch Ammoniak ausgetrieben. Setzt man Anilin zu einem Leukolinsalz, so entwickelt sich sogleich der Geruch nach Leukolin, so dass dieses also eine schwächere Basis als Anilin sein muss. Das Leukolin und seine Salze ertheilen Tannen- und Fichtenholz dieselbe gelbe Farbe, wie Anilin und Anilinsalze, wiewohl die Reaction mit Leukolin bei Weitem nicht so empfindlich ist.

*Leukolin-Chlorammonium, lk*AmЄl, ist ein zerfliefsliches Salz, welches auf nassem Wege nicht krystallisirt erhalten werden kann. Das Leukolin absorbirt Salzsäuregas mit Wärme-Entwickelung und es bleibt geschmolzen, so lange die Absorption fortdauert, aber es erstarrt dann beim Erkalten zu strahligen Krystallen. Nach Bromeis scheint sich das Leukolin mit 2 Aequiv. Salzsäuregas vereinigen zu können, womit es in

dem Salzsäuregas sublimirt werden kann. Es schmeckt sauer. Beide Salze zerfliefsen rasch in der Luft.

Leukolinammonium-Zinnchlorür fällt käseähnlich nieder, wenn man beide Salze vermischt, aber es bildet sich in der Flüssigkeit allmälig zu Krystallen aus.

Quecksilberchlorid-Leukolinammoniak, 2 Hg Gl + *lk* Ak, wird in Gestalt einer butterähnlichen Masse erhalten, wenn man Leukolin mit der Lösung des Chlorids übergiefst, aber es fällt krystallinisch nieder, wenn man eine Lösung von Leukolin in Alkohol mit einer Alkohollösung von dem Chlorid vermischt. Es wird durch eine unbedeutende Hitze zersetzt, wobei es sich zuerst roth und darauf schwarz färbt.

Leukolinammonium-Platinchlorid, *lk* Am Gl + Pt Gl^2, fällt beim Vermischen der Salze in Gestalt eines gelben, krystallinischen Pulvers nieder. Werden die Lösungen siedend heifs vermischt, so schiefst es beim Erkalten in goldgelben, kleinen, prismatischen Krystallen an. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether, und enthält 29,312 Proc. Platin.

Leukolinammonium-Antimonchlorid. Das Leukolin fällt Chlorantimon und vereinigt sich damit. Wird der Niederschlag in siedender Salzsäure aufgelöst, so schiefst daraus beim Erkalten ein Doppelsalz in Krystallen an.

Schwefelsaures Leukolinammoniumoxyd, *lk* Am $\ddot{S}$, bildet einen Syrup. Vermischt man die Lösung von Leukolin in Aether mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich das Salz in Gestalt einer zähen Flüssigkeit ab, und es nimmt, wenn man diese unter dem Aether in einer verschlossenen Flasche stehen lässt, allmälig eine krystallinische Beschaffenheit an. Durch Auflösen in wasserfreiem Alkohol wird es regelmäfsig angeschossen erhalten, aber die Krystalle zerfliefsen.

Salpetersaures Leukolinammoniumoxyd, *lk* $\dot{A}$m $\dddot{\ddot{N}}$. Verdünnte Salpetersäure vereinigt sich mit Leukolin zu einer gelben Lösung, welche beim Verdunsten im luftleeren Raume ziemlich leicht in farblosen, concentrischen Nadeln anschiefst, die in Wasser und in Alkohol leicht auflöslich sind. Aus dem letzteren schiefst das Salz nicht an. Es ist unlöslich in Aether. Das Salz wird in der Luft nach einiger Zeit blutroth. Beim gelinden Erhitzen schmilzt es, und es kann dann zu kleinen Krystallsternen sublimirt werden.

Pikrinsalpetersaures Leukolinammoniumoxyd ist dem Anilinsalze ganz ähnlich.

Oxalsaures Leukolinammoniumoxyd krystallisirt schwierig zu einer zugleich butterartigen und strahligen Masse. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Dieser Umstand giebt eine leichte Methode, das Anilin vom Leukolin zu scheiden. Man löst Oxalsäure in Alkohol und sättigt mit dieser Lösung die Lösung der gemengten Basen in Alkohol und in Aether. Nach einer Weile hat sich alles gebildete oxalsaure Anilin krystallinisch abgesetzt. Das Leukolinsalz bleibt mit sehr wenig von dem Anilinsalze in der Auflösung zurück.

Gallusgerbsaures Leukolinammoniumoxyd ist ein weifser flockiger Niederschlag, der sich in siedendem Wasser und in Alkohol auflöst.

Verwandlungen des Leukolins. Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass Leukolin, gleichwie Coniin, Nicotin, Anilin u. s. w., Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und braun und harzähnlich wird. Ob dieser harzähnliche Körper noch basische Eigenschaften besitzt, ist noch nicht untersucht worden.

Das Leukolin erhitzt sich mit fester *Chromsäure* bis zur Entzündung. Von aufgelöster Chromsäure wird es verharzt. Mit Salzsäure und *chlorsaurem Kali* bildet es in der Wärme ein brandgelbes Oel, welches beim Erkalten erstarrt, in Wasser unauflöslich ist, aber auflöslich in warmem Alkohol, aus dem es beim Erkalten in amorphem Zustande wieder niederfällt. Mit *Chlor* erhitzt sich das Leukolin und dieses wird dadurch in ein schwarzes Harz verwandelt. *Brom* bewirkt eine ähnliche Veränderung. *Jod* löst sich darin auf, aber es giebt damit keine Krystalle, wie mit Anilin. Rauchende *Salpetersäure* wirkt wenig darauf ein, man kann es mehrere Male darüber abdestilliren, und man behält dennoch den gröfsten Theil von salpetersaurem Leukolin übrig. Durch anhaltendes Kochen mit einem grofsen Ueberschuss davon wird es in ein Harz verwandelt, welches sich in Kali auflöst, aber es bildet sich dabei keine Pikrinsalpetersäure. Mit übermangansaurem Kali werden Mangansuperoxyd, Oxalsäure und Ammoniak gebildet. Kalium löst sich darin mit Entwickelung von Wasserstoffgas auf, aber die Verbindung ist ungefärbt. Ob die also enstandene Verbindung Kalium-Leukolinamid ist, oder eine Verbindung von Kali mit

Leukolinammoniumoxyd, gebildet durch einen Rückhalt von Wasser, ist nicht untersucht.

Das Leukolin gleicht dem Anilin in seinen Wirkungen auf lebende Thiere.

Pyrolin.

Diese Base wurde von Runge gleichzeitig mit den vorhergehenden entdeckt, und von ihm *Pyrrhol* genannt, von πυῤῥος, roth, wegen der rothen Farbe, welche sie durch Salpetersäure bekommt. Ich habe geglaubt, den Namen in Pyrolin umändern zu können. Sie ist jedoch noch so wenig bekannt, dass man nicht viel mehr darüber weifs, als dass sie existirt. Sie ist ein sehr flüchtiger, stark riechender Körper, und ist nur sehr schwer zu isoliren.

Man erhält das Pyrolin aus Steinkohlenöl kaum rein, ungeachtet seine Gegenwart durch Reactionsmittel dargethan werden kann. Runge erhielt es, wiewohl nur in kleinen Mengen, auf folgende Weise: Man befreit Knochenspiritus (die ammoniakhaltige Flüssigkeit, welche bei der trockenen Destillation von Hirschhorn oder von Fett gereinigten Knochen erhalten wird) durch Filtration vom Oel, bringt ihn in eine Flasche und zersetzt ihn durch Schwefelsäure. Das Kohlensäuregas, welches dabei weggeht, fängt man in kaustischer Kalilauge oder in Kalkmilch auf. Das Pyrolin dunstet mit der Kohlensäure weg und löst sich in der Flüssigkeit auf, woraus es durch Destillation erhalten werden kann, obwohl in Wasser aufgelöst, welches einen Rübengeruch besitzt. Das Destillat wird mit Salzsäure gesättigt und umdestillirt, wobei man eine farblose Flüssigkeit erhält, welche salzsaures Pyrolin ist. Aus dieser wird das Pyrolin durch Destillation mit kaustischem Kali abgeschieden.

Nach der unvollkommenen Beschreibung, welche bis jetzt darüber mitgetheilt worden, ist das Pyrolin in seinem reinen Zustande gasförmig und riecht wie Märksche Rüben. Es zeigt eine eigenthümliche charakteristische Reaction, welche darin besteht, dass ein Spahn von Tannenholz, welcher mit Salzsäure befeuchtet und in einer Flasche über einer pyrolinhaltigen Flüssigkeit aufgehängt ist, davon dunkelpurpurroth wird, welche Farbe durch Chlor nicht zerstört wird. Papier und

Leinen werden unter gleichen Umständen nicht gefärbt, und es ist nicht die Faser, sondern dieselbe in dem Holz enthaltene Substanz, welche mit Anilin die gelbe Farbe giebt, die hier die Ursache der Färbung ist. Die Gegenwart desselben in Steinkohlenöl entdeckt man, wenn das Oel mit ein wenig Salzsäure geschüttelt und diese Säure dann auf einen Spahn von Tannenholz gestrichen wird, wodurch sich dieser sogleich hochroth färbt. Auch wird das Pyrolin durch Salpetersäure schön hochroth gefärbt.

Picolin.

Diese Base wurde 1846 von Anderson entdeckt, welcher ihr den Namen von Pix, Theer, und Oleum. Oel gab. Wird der Steinkohlentheer destillirt, so geht, wie wir bei der Phanolsäure und beim Anilin gesehen haben, ein flüchtiges Oel, das Steinkohlenöl, über. Um aus diesem ein technisch anwendbares Product zu machen, welches nicht in der Luft dunkel wird, vermischt man es mit einer gewissen Quantität concentrirter Schwefelsäure und schüttelt es damit stark durch. Die Schwefelsäure vereinigt sich mit Naphtalin und mit basischen Oelen, während andere dadurch zerstört werden, welche von der Art sind, dass sie sich in der Luft braun färben. Wenn sich dann das Oel nach dem Schütteln wieder geklärt hat, bleibt es in der Luft unverändert, und hat ein schwarzes saures Magma abgesetzt. Dieses ist das rohe Material zur Abscheidung des Picolins. Es wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung filtrirt und die freie Säure darin mit dem ammoniakalischen Wasser gesättigt, welches in den Fabriken bei der Bereitung des Steinkohlengases aufser dem Steinkohlentheer übergeht. Bei dieser Sättigung scheidet sich kein Oel ab, aber bei der Destillation der Flüssigkeit gehen ölähnliche Basen mit dem Wasser über, die in der Vorlage unter dem Wasser eine Schicht bilden. Saures schwefelsaures Ammoniumoxyd und schwefelsaure Salze von weniger flüchtigen Basen bleiben in der Retorte zurück. Das in der Vorlage angesammelte Oel mit einem kleinen Theil von dem Wasser wird einer neuen Destillation unterworfen, wobei zuerst Wasser und dann Oel übergehen. Aber dieses Oel löst sich in dem übergegangenen Wasser auf, und nachher sammelt sich eine Portion Oel auf

dem damit gesättigten Wasser schwimmend an. Man destillirt nicht alles Oel über, weil zuletzt ein ganz neutrales Oel folgt. Man unterbricht daher die Destillation, wenn das übergehende nicht mehr auf geröthetes Lackmuspapier reagirt. Das Destillat wird mit Schwefelsäure vermischt, so dass es stark sauer wird, das mitgefolgte neutrale Oel entfernt, und nun destillirt. Dabei geht mit dem Wasser Pyrolin über, aber die übrigen Basen werden von der Schwefelsäure zurückgehalten. Sobald das übergehende Wasser kein Pyrolin mehr mitführt, übersättigt man die saure Flüssigkeit in der Retorte schwach mit Kalihydrat, wechselt die Vorlage und setzt die Destillation fort, wobei die öläbnlichen Basen übergehen, theils aufgelöst in dem Wasser, theils oben auf schwimmend. Das Destillat wird mit einigen Stücken Kalihydrat vermischt, die sich in dem Wasser auflösen und diesem die Eigenschaft nehmen, die Basen aufgelöst zu erhalten, welche nun oben auf schwimmen, abgenommen und auf Stücke von geschmolzenem Kalihydrat gegossen werden, welche daraus das Wasser wegnehmen, welches sie noch aufgelöst enthalten können. Nachdem sie auf diese Weise wasserfrei geworden sind, werden sie für sich rectificirt. Bei dieser Rectification geht zuerst das Picolin allein über, darauf folgt ein Gemenge von Picolin und Anilin und zuletzt Leukolin. Um zu erfahren, ob Anilin anfängt überzugehen, benutzt man ein Gemenge von unterchlorigsaurer Kalkerde und Wasser, in welchem die übergehenden Tropfen von Zeit zu Zeit geprüft werden. So lange sich darin keine Bläue zeigt, geht nur Picolin über, aber sobald sich eine blaue Farbe zu zeigen anfängt, wird die Vorlage gewechselt, weil das Picolin dann mit Anilin gemengt kommt. Das Destillat wird noch einmal auf festes Kalihydrat gegossen und dann so lange destillirt, als sich der Siedepunkt stationair bei $+ 133\frac{1}{3}^0$ erhält. Das dabei Uebergegangene ist reines Picolin.

Das Picolin ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von starkem, durchdringendem und in seiner Art aromatischem Geruche, welcher jedoch, wenn er schwach wird, etwas Ranziges hat und lange an den Händen und Kleidern haftet. Sein Geschmack ist scharf und brennend, aber in verdünnter Lösung sehr bitter. Es bleibt bei -20^0 dünnflüssig. Sein Siedepunkt ist $+133^0{,}33$ und unveränderlich. Es verändert sich nicht in der Luft, und eine geringe Quantität in einer grofsen Flasche,

wie oft diese auch geöffnet werden mag, erhält sich unverändert. Bei + 10° ist sein specif. Gewicht = 0,955. Es lässt sich mit Wasser vermischen, und zwar nach allen Verhältnissen zu einer farblosen Lösung, aber es ist nicht in einem Wasser auflöslich, welches Kali oder Salze von fixen Alkalien aufgelöst enthält; und es wird dadurch, wie wir gesehen haben, aus seiner Lösung in Wasser abgeschieden. Es löst sich leicht in Weinalkohol, Holzalkohol, Aceton, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Es macht geröthetes Lackmuspapier wieder blau, aber es verändert nicht die Farbe in dem Safte des rothen Kohls. An einem in Salzsäure getauchten Glasstab bildet es einen starken Rauch. Es coagulirt nicht Albumin.

Nach Anderson's Analyse besteht es aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	12	77,453	Ammoniak	18,258
Wasserstoff . .	14	7,506	Paarling	81,742
Stickstoff . . .	2	15,041		

Atomgewicht = 1163,86 . $NH^3 + C^{12}H^8 = pic\,Ak$. Diese Zahlen und Formeln stimmen vollkommen mit denen für das Anilin, womit das Picolin also isomerisch ist. Aber es unterscheidet sich davon auf das Bestimmteste in seinen Eigenschaften. 1) Durch das specif. Gewicht: Das Picolin schwimmt auf Wasser, das Anilin sinkt darin unter; 2) durch den Siedepunkt: der des Anilins ist ungefähr um 50° höher als der des Picolins; 3) durch die Löslichkeit in Wasser: das Anilin ist schwer löslich in Wasser und das Picolin löst sich nach allen Verhältnissen in kaltem Wasser auf; 4) bringt das Picolin nicht die gefärbten Reactionen des Anilins mit unterchlorigsauren Salzen oder an einem Spahn von Tannen oder Fichten mit Salzsäure hervor; und 5) erleidet es nicht durch Chromsäure die beim Anilin angeführten Veränderungen.

Da es bekannt ist, dass Schwefelsäure das Terpenthinöl in isomerische Oele von ungleichen Eigenschaften umsetzt, so kann die Frage aufgeworfen werden, ob nicht bei der Vermischung des Steinkohlenöls mit concentrirter Schwefelsäure eine ähnliche Umsetzung der Bestandtheile in dem Paarlinge des Anilins stattfinden könnte, wodurch eine Portion Anilin in Picolin umgesetzt würde.

Picolinsalze. Das Picolin bildet Salze mit Säuren, welche sehr bitter schmecken und welche im Allgemeinen in Krystallen

angeschossen erhalten werden, aber weniger leicht als die Anilinsalze. Einige derselben sind selbst zerfliefslich. Inzwischen werden sie leicht durch Verdunsten ihrer Lösungen in Wasser angeschossen erhalten. Will man sie durch Lösen der Base in Aether darstellen, indem man die Lösung mit der Säure versetzt, so scheiden sie sich häufig in Gestalt eines Syrups ab. In der Luft erhalten sie sich besser als die Anilinsalze. Zuweilen färben sie sich aber doch braun, ohne vorher roth zu werden.

Picolin-Chlorammonium, *pic* Am Gl, ist sehr leicht auflöslich. Die durch Verdunsten concentrirte Lösung erstarrt zu einer Masse von prismatischen Krystallen. Das Salz lässt sich zu durchsichtigen Krystallen sublimiren, welche in der Luft zerfliefsen.

Picolinammonium-Platinchlorid, *pic* Am Gl + Pt Gl^2, schlägt sich sogleich beim Vermischen der concentrirten Lösungen von beiden Salzen nieder. Aus verdünnteren Lösungen schiefst es erst nach einer Weile an. Das Salz bekommt leicht einen Ueberschuss an Picolin, so dass es in einer warmen aber schwachen und sauren Lösung von Platinchlorid wieder aufgelöst werden muss, worauf es beim Erkalten rein in gelben Nadeln wieder anschiefst, die auch aus geringerer Menge von der Lösung einen halben Zoll lang erhalten werden können. Es ist in Wasser und in Alkohol auflöslicher, als ein grofser Theil von den Doppelsalzen der übrigen Pflanzenalkalien mit Platinchlorid. Ein Theil Doppelsalz löst sich in 4 Thln. siedenden Wassers. Es enthält 32,959 Proc. Platin.

Quecksilberchlorid-Picolinammoniak, Hg Gl + *pic* Ak, schlägt sich nieder, wenn man eine Lösung von dem Chlorid mit Picolin vermischt, in Gestalt einer käsigen Masse, wenn die Lösung etwas concentrirt ist. Aus einer verdünnten Flüssigkeit setzt es sich allmälig in sternförmig gruppirten, seideglänzenden Nadeln ab. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber mehr in warmem. Es löst sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol, und schiefst daraus, je nach ungleich langsamer Erkaltung, in Prismen oder in federähnlichen Krystallen an. Durch Kochen mit Wasser wird Picolin daraus entwickelt und ein weifses Pulver abgeschieden. Auch das trockene Salz verliert Picolin beim Erhitzen.

Picolinammonium-Quecksilberchlorid, *pic* Am Gl + Hg Gl,

wird erhalten, wenn man das Picolinammoniak in dem vorhergehenden Salze mit Salzsäure sättigt, aber es ist nicht genauer studirt worden.

Schwefelsaures Picolinammoniumoxyd, $pic\,\dot{A}m\,\ddot{S}$, ist ein zerfliefsliches Salz, welches jedoch krystallisirt erhalten werden kann, wenn man die Lösung desselben in Wasser während des Verdunstens im Wasserbade von Zeit zu Zeit mit ein wenig Picolin versetzt, um dadurch zu verhindern, dass es nicht sauer wird, und wenn man den verdunsteten Rückstand, sobald er dick und ölig geworden ist, erkalten lässt, wobei er zu einer durchsichtigen Masse erstarrt, die mit tafelförmigen Krystallen durchwebt ist. In der Luft zerfliefst es zu einem dicken Liquidum, welches allmälig einen Stich in's Braune annimmt. Es löst sich leicht in Alkohol, aber es wird nicht aus einer in der Wärme gesättigten Lösung krystallisirt erhalten. In Aether ist es unauflöslich. Das bei $+100^0$ getrocknete Salz ist *zweifach-schwefelsaures Picolinammoniumoxyd*, welches 2 At. oder 9,42 Proc. Wasser enthält $= pic\,\dot{A}m\,\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S} + \dot{H}$.

Salpetersaures Picolinammoniumoxyd, $pic\,\dot{A}m\,\ddot{\ddot{N}}$, wird durch Verdunsten in Gestalt einer weifsen krystallinischen Masse erhalten, welche zu federähnlichen Krystallen sublimirt werden kann.

Oxalsaures Picolinammoniumoxyd, $pic\,\dot{A}m\,\ddot{C}$, wird erhalten, wenn man Oxalsäure mit Picolin im Ueberschuss vermischt und die Lösung über kaustischer und wasserfreier Kalkerde verdunstet. Es schiefst aus einer sehr concentrirten Lösung in Gestalt von kurzen Prismen an, welche von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte ausgehen. Nach weiterem Verdunsten erstarrt die Lösung zu einer festen Masse. Das Salz ist sehr leicht auflöslich, sowohl in Wasser als auch in wasserfreiem Alkohol. In der Luft entwickelt es den Geruch nach Picolin, und bei $+100^0$ entwickelt sich das Picolin daraus so reichlich, dass das Salz sauer und in eine dicke Flüssigkeit verwandelt wird, welche allmälig nadelförmige Krystalle absetzt.

Verwandlungen des Picolins. 1. Durch *Salzbilder.* a) Mit *Chlor.* Wasserfreies Picolin absorbirt Chlorgas mit grofser Leichtigkeit und setzt dabei farblose Krystalle ab, welche Picolin-Chlorammonium zu sein scheinen; aber bald darauf wird die Masse dick und braun und erstarrt zuletzt zu einem harzähnlichen Körper. Wird dieser unter Wasser mit noch mehr

Chlor behandelt und das Liquidum dann destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen ein krystallisirter Körper über und, nachdem das Wasser übergegangen ist, erhält man ein anderes Sublimat, mit Zurücklassung von Kohle in der Retorte. Diese Körper sind noch nicht weiter untersucht worden.

b) Mit *Brom*. Wird Picolin mit einem Ueberschuss von gesättigtem Bromwasser übergossen, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von röthlicher Farbe, welcher sich nach einigen Stunden ansammelt und ein durchsichtiges röthliches Oel bildet, welches keine basische Eigenschaften besitzt und sich nicht in Wasser auflöst, aber leicht in Alkohol und Aether.

2. Durch *Salpetersäure*. Das Picolin wird sogleich von Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht aufgelöst, aber die Lösung wird dabei nicht blau, wie die vom Anilin. Beim Erwärmen entwickelt die Masse Stickoxydgas oder salpetrige Säure, aber sehr schwierig. Wird die Flüssigkeit, nachdem Wärme längere Zeit auf sie eingewirkt hat, bis zu einem geringeren Rückstande verdunstet, so schiefsen daraus grofse Krystalle an, welche rhomboidale Tafeln bilden. Diese sind ein Picolinsalz, dessen Säure noch nicht untersucht worden ist. Kali entwickelt daraus Picolin und die Kaliflüssigkeit wird roth, aber sie setzt beim Verdunsten kein pikrinsalpetersaures Kali ab.

Odorin.

Diese Base war die erste, welche von den auf künstlichem Wege hervorgebrachten entdeckt wurde. Sie wurde 1826 von Unverdorben entdeckt in dem sogenannten Knochenspiritus und in dem brenzlichen Oele, welches denselben begleitet. Sie bildet sich bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Stoffe, besonders der albumin- und leimartigen, sowohl thierischen als vegetabilischen Ursprungs. Der Name ist von Odor, Geruch, abgeleitet worden. Sie war nämlich zu der Zeit, wo sie entdeckt wurde, die einzige von diesen Basen, welche einen Geruch hatte. Nachher fand Unverdorben, dass sie von noch zwei anderen ähnlichen Basen, Animin und Olanin, begleitet wird.

Das flüchtige brenzliche Oel, welches sich bei der Destillation von jenen stickstoffhaltigen Körpern bildet, wird, nachdem es durch Rectification gereinigt worden ist, Dippel's Oel ge-

nannt und enthält aufser kohlensaurem Ammoniak mehrere von jenen Basen. Das kohlensaure Ammoniak von diesem Oel wird, nach Unverdorben's Vorschrift, so genau wie möglich mit verdünnter Salpetersäure gesättigt, bis die alkalische Reaction des Oels verschwunden ist, aber ohne dass so viel von der Säure hinzukommt, dass auch die organischen Basen dadurch ausgezogen werden. Man kann sich dabei ungefähr nach dem Aufhören des Brausens richten. Am besten ist es, jedesmal kleine Quantitäten von der Säure anzuwenden und sie wieder abzugiefsen, wenn sich die Säure mit Ammoniak gesättigt hat. Man giefst dann das Oel ab und destillirt es im Wasserbade, aber ohne Zusatz von Wasser. Der zuerst übergehende Theil ist Odorin. Von Zeit zu Zeit prüft man das Destillat dadurch, dass man einen Tropfen in Wasser fallen lässt. Löst es sich auf, so besteht es noch blofs aus Odorin; trübt sich aber das Wasser durch den Tropfen, so ist dies ein Zeichen, dass nun zugleich eine andere Base, das Animin, überzugehen anfängt. Man wechselt alsdann die Vorlage, um das übergegangene Odorin nicht zu verunreinigen. Durch die weiter fortgesetzte Destillation, bis ungefähr $1/_{20}$ in der Retorte zurückgeblieben ist, erhält man ein Gemenge von Odorin mit Animin, und das zurückbleibende $1/_{20}$ ist ein Gemenge von letzterem mit Olanin.

Das Odorin hat folgende Eigenschaften: Es ist ein farbloser, ölartiger Körper, von starkem Lichtbrechungsvermögen, von eigenthümlichem widrigen Geruch, verschieden von dem vom Dippelschen Oel und einem, dem Geruch entsprechenden, zugleich brennenden Geschmack; es stellt die Farbe eines gerötheten Lackmuspapiers wieder her, erstarrt nicht bei — 25°, kocht ungefähr bei + 100°, und ist in Wasser, Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen in allen Verhältnissen löslich. Mit den Säuren verbindet es sich zu Salzen. Es löst Harze auf, welche Lösungen bei der Destillation mit Wasser zersetzt werden; es verbindet sich auch mit verschiedenen extractartigen Stoffen, und zwar inniger, so dass sie nicht durch Destillation zu trennen sind, wohl aber durch stärkere Salzbasen. Seine Zusammensetzung und Sättigungscapacität sind noch nicht untersucht.

Die *Odorinsalze* zeichnen sich dadurch aus, dass sie alle ölartige Körper bilden. Sie sind von geringer Beständigkeit;

aus den neutralen dunstet Odorin ab, und es bleibt ein saures Salz, oder bei den festen schwächeren Säuren die Säure zurück. Seine mit stärkeren flüchtigen Säuren gebildeten Salze lassen sich zum Theil mit Wasser überdestilliren, wie z. B. die mit Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Acetylsäure. Fast alle anderen Basen entbinden das Odorin aus seinen Verbindungen mit den Säuren. Diese Salze sind noch nicht mit der Ausführlichkeit untersucht, wie sie wohl das wirklich grofse Interesse des Gegenstandes verdient hätte.

Odorin-Chlorammonium entsteht, wenn man die Base Chlorwasserstoffgas einsaugen lässt. Farbloses Oel, noch nicht bei —25° erstarrend, unverändert überdestillirend, und in Wasser leicht löslich. Das flüssige Salz ist jedoch noch wasserhaltig. Es kann wasserfrei erhalten werden, wenn das Doppelsalz mit Chlorkupfer, wovon weiter unten, in einem Destillationsgefäfs erhitzt wird, wobei sich das salzsaure Odorin sublimirt als eine farblose, fettähnliche, krystallinische Masse, die wenig Geruch hat und in der Luft schnell zerfliefst.

Odorin-Jodammonium ist gelbbraun, wenn es mit Jod und Odorin bereitet ist, und löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Destillirt man seine wässerige Lösung, so geht ein Theil Odorin über, unter Zurücklassung eines sauren Salzes.

Schwefelsaures Odorinammoniumoxyd. Wird concentrirte wasserhaltige Schwefelsäure mit mehr Odorin, als sie sättigen kann, vermischt, so erhitzt sich das Gemische so stark, dass es in's Kochen geräth; das neutrale Salz sinkt als ein schwereres Oel in dem überschüssigen Odorin unter, ohne davon aufgelöst zu werden. In Wasser ist es leicht löslich, und destillirt man die Lösung oder verdunstet sie, so bleibt saures schwefelsaures Odorin zurück, dessen Eigenschaften nicht näher beschrieben sind.

Schwefligsaures Odorinammoniumoxyd bildet sich, wenn man Odorin schwefligsaures Gas absorbiren lässt; unter Erwärmung bildet sich dabei ein ölartiges Salz, welches sich unverändert überdestilliren lässt, in allen Verhältnissen in Wasser löslich ist, sich in der Luft zu schwefelsaurem Salz oxydirt, und von Säuren mit Entwickelung von schwefligsaurem Gas zersetzt wird.

Salpetersaures Odorinammoniumoxyd ist ein Oel, welches sich überdestilliren lässt, dabei aber doch theilweise zersetzt

wird. Das Destillat ist ein Gemenge von salpetersaurem und salpetrigsaurem Salz mit einem Brandöl, und der Rückstand enthält, aufser unzersetztem Salz, eine extractartige Substanz und ein in Kali lösliches Harz.

Kohlensaures Odorinammoniumoxyd ist ein flüchtiges Oel.

Vom *borsauren* und *benzoësauren* Odorin dunstet die Base ab, und nur eine geringe Spur davon wird hartnäckig zurückgehalten.

Mit *arseniger Säure* liefs sich keine Vereinigung bewirken.

Doppelsalze des Odorins. Diese haben gröfsere Beständigkeit und mehr die Charaktere von Salzen.

Odorinammonium - Kupferchlorid. Mit Kupferchlorid bildet das Odorin sowohl ein neutrales Doppelsalz, als auch ein *Kupferchlorid-Odorinammoniak.* Das letztere wird erhalten, wenn wasserfreies Kupferchlorid in wasserfreiem Alkohol aufgelöst und mit einem Ueberschuss von wasserfreiem Odorin versetzt wird. War die Flüssigkeit nicht zu dünn, so scheidet sich das Salz in Gestalt eines braunen, krystallinischen Niederschlags ab, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit wieder auflöst, und dann beim Erkalten in gelbbraunen, kurzen, 4seitigen Prismen oder tafelförmigen Krystallen anschiefst. Dieses Salz ist in 500 Thln. kalten und 100 Thln. kochenden wasserfreien Alkohols auflöslich. Die Lösung kann in der Wärme ohne Zersetzung abgedampft werden. Wasser so wie auch Alkohol von 75 Proc. zersetzen das Salz, ziehen salzsaures Odorin aus und lassen basisches Chlorkupfer zurück. Bei + 100° wird das Salz nicht verändert und giebt auch kein Wasser ab. Bei etwas höherer Temperatur destillirt wasserfreies Odorin ab, indem ein geschmolzenes, dunkelbraunes, klebriges Salz zurückbleibt, welches einen geringen Ueberschuss an Basis enthält und nach dem Erkalten die Consistenz von Vogelleim hat. Wird dasselbe noch stärker erhitzt, so wird etwas Odorin zersetzt, es sublimirt sich salzsaures Odorin und es bleibt Kupferchlorür zurück. Von kaustischem Kali wird das Salz zersetzt und giebt Odorin. Die Bildung dieses Salzes kann man benutzen, um das Odorin völlig frei von brenzlichem Oel zu erhalten, denn das Odorin, welches durch Kali aus dem krystallisirten Ammoniak-Salz abgeschieden wird, ist vollkommen frei von Oel. Das neutrale Doppelsalz wird erhalten, wenn eine Lösung von Kupferchlorid mit einer Lösung von reinem Odorin-

Chlorammonium, beide in wasserfreiem Alkohol, vermischt, und zu dieser Flüssigkeit alsdann $\frac{1}{3}$ Aether gesetzt wird. Nach einiger Zeit schiefst das Doppelsalz in blättrigen Krystallen an, die, nach Abgiefsung der Mutterlauge, mit einem Gemisch von gleichen Theilen Aether und wasserfreiem Alkohol abgespült werden. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich, bedarf 6 Thle. kalten wasserfreien und viel weniger kochenden Alkohols. In der Luft zersetzt es sich, indem es Odorin verdunstet und blau wird. Es schmilzt zu einem braungelben Liquidum und erstarrt beim Erkalten zu einer gelben, stearinähnlichen Masse. Stärker erhitzt giebt es Odorin-Chlorammonium und lässt Kupferchlorür und ein wenig Kohle zurück.

Odorinammonium - Quecksilberchlorid. Es entsteht bei Vermischung der beiden Salze. Beim Verdunsten der Lösung fällt daraus ein wasserklares Oel nieder, welches ein in der Luft unveränderliches Doppelsalz ist. Wird die wässerige Chlorid-Auflösung mit einer Lösung von Odorin vermischt, so schlägt sich ein Ammoniaksalz in Gestalt eines krystallinischen Pulvers nieder, welches in 10 Thln. kochenden Wassers löslich ist, und beim Erkalten gröfstentheils wieder herauskrystallisirt. Es kann nicht gekocht werden, weil dabei das Odorin mit den Wasserdämpfen weggeht und das Chlorid zurücklässt. Eben so verhält sich auch das wasserfreie Salz. Es ist in Alkohol und Aether löslich und zersetzt sich allmälig in offener Luft.

Odorinammonium-Platinchlorid ist ein in schönen gelben Krystallen anschiefsendes, in 4 Thln. Wasser lösliches Doppelsalz. Mit Odorin allein bildet es ein niederfallendes, schwer lösliches, basisches, pulverförmiges Salz. Kochendes Wasser löst etwas davon auf, was sich beim Erkalten wieder absetzt. Zu Reagentien verhalten sich diese beiden Doppelsalze, wie die entsprechenden von Gold.

Odorinammonium-Goldchlorid fällt beim Vermischen der beiden einfachen Salze in Gestalt feiner, gelber Krystalle nieder, löslich in 20 Thln. kochenden Wassers, wovon der gröfste Theil beim Erkalten wieder niederfällt. Seine wässerige Lösung röthet das Lackmuspapier. In Alkohol ist es löslicher als in Wasser; in Aether unlöslich. Es ist schmelzbar, zersetzt sich aber dabei leicht, unter Bildung von Odorin-Chlorammonium, Chlorgas und metallischem Gold. Da es in der

Luft ganz unveränderlich und geruchlos ist, die Alkalien aber daraus Odorin entwickeln, so scheint es sich zur Bestimmung des Sättigungsvermögens des Odorins gut zu eignen. Von verdünnten Säuren wird es im Kochen wie von heifsem Wasser gelöst, und fällt daraus beim Erkalten wieder unverändert nieder. Wird Goldchlorid mit Odorin vermischt, so fällt ein gelbes Salzpulver nieder, welches ein, in Wasser fast unlösliches, Odorinammoniaksalz ist. In kochendem Wasser ist es etwas löslich, und fällt daraus beim Erkalten in Körnern nieder. In der Luft ist es unveränderlich, ist ohne Zersetzung schmelzbar, und wird nach dem Erkalten gelb und durchsichtig; bei stärkerer Hitze destillirt Odorin-Chlorammonium über, unter Abscheidung von metallischem Gold und einiger anderer Zersetzungsproducte. Von Salpetersäure wird es selbst im Kochen nur schwierig aufgelöst.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Odorinammoniumoxyd. Schwefelsaures Kupferoxyd wird von Odorin mit intensiv blauer Farbe aufgelöst; hierbei bleibt aber ein basisches schwefelsaures Kupferoxyd zurück, woraus folgt, dass die Lösung eine Verbindung von schwefelsaurem Odorin mit schwefelsaurem Kupferoxyd enthält. Beim Verdunsten liefert sie ein grünes basisches Doppelsalz, aus welchem endlich das überschüssige Odorin verfliegt.

Acetylsaures Kupferoxyd-Odorinammoniumoxyd. Wird die Wasserlösung von acetylsaurem Kupferoxyd mit Odorin versetzt, so entsteht kein Niederschlag, und beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt daraus, in dem Mafse, als das überschüssige Odorin verfliegt, ein Odorinammoniaksalz in grasgrünen Krystallen, die ihren Odoringehalt an der Luft nicht verlieren. In Wasser und Alkohol ist es löslich, in Aether unlöslich. Sowohl für sich als in wässeriger Lösung destillirt, geht zuerst Odorin und darauf acetylsaures Odorin über, und in der Retorte bleibt eine Lösung von neutralem acetylsauren Kupferoxyd, gemengt mit dem gefällten braunen, überbasischen Salz, zurück.

Weder Kupferoxydhydrat noch kohlensaures Kupferoxyd werden vom Odorin aufgelöst.

Verwandlungen des Odorins. Von Unverdorben ist nur die Wirkung von Chlor und Jod auf Odorin untersucht worden. a) Mit *Chlor.* Leitet man Chlorgas über Odorin, so wird es zersetzt, es bildet sich Odorin-Chlorammonium, indem

sich die Masse in eine dicke, gelbe Flüssigkeit verwandelt, aus welcher Wasser das Salz auflöst und ein gelbes Magma abscheidet; $^2/_3$ vom Odorin bilden diesen Körper, und $^1/_3$ verbindet sich mit der Säure. Der ungelöste gelbe Körper löst sich zum Theil in Kali, woraus dann durch Säuren ein braungelbes Pulver gefällt wird. Der im Kali unlösliche Theil ist eine schmelzbare, harzartige, in concentrirter Schwefelsäure lösliche Substanz.

b) Mit *Jod.* Die Producte von der Einwirkung des Jods auf Odorin gleichen nicht denen vom Chlor. Es bildet sich ein in Aether löslicher und durch Blei- und Silber-Salze fällbarer, extractförmiger Körper, und eine unlösliche braune, pulverförmige Substanz.

Animin.

Diese Basis ist 1827 von Unverdorben beschrieben worden. Der Name Animin ist von Animal, Thier, abgeleitet, weil das Oel, worin es mit dem Odorin vorkommt, auch Oleum animale genannt wird. Man erhält das Animin, wenn das Odorin bei der oben beschriebenen Destillation allein überzugehen aufhört. Die alsdann übergehenden gemengten Basen schüttelt man mit kleinen Antheilen Wassers, welches das Odorin nebst ein wenig Animin auszieht, und woraus das Odorin, nach Uebersättigung mit Schwefelsäure und Verdunstung, durch Destillation mit einer Basis erhalten werden kann. Das Animin bleibt in Gestalt eines Oels zurück; es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, denselben, welcher das gereinigte Hirschhornsalz eigentlich charakterisirt. Zu seiner Auflösung braucht es 20 Thle. kalten, aber viel mehr heifsen Wassers, weshalb seine Lösung beim Erwärmen, durch sich absetzendes Animin, milchig, und beim Erkalten wieder klar wird. Die Lösung färbt geröthetes Lackmuspapier violett. Mit Alkohol, Aether und Oelen ist es in allen Verhältnissen mischbar. Zusammensetzung und Sättigungsverhältniss desselben sind unbekannt; in seinem Verwandtschaftsgrade steht es mit dem Odorin ungefähr gleich. Seine Salze sind weniger untersucht; sie sind ölartig, wie die Odorinsalze, aber in Wasser schwerer löslich.

Schwefelsaures Animinammoniumoxyd. Es ist ölförmig, schwer löslich; wird es mit Wasser gekocht, so entweicht ein

Theil der Base, und es bleibt ein saures, in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen lösliches Salz zurück, welches durch fortgesetztes Kochen nicht weiter verändert wird.

Benzoësaures Animinammoniumoxyd ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter löslich in kochendem, wovon es weniger leicht als das Odorinsalz zersetzt wird.

Das *Animin-Chlorammonium* bildet mit Kupfer-, Gold- und Platin-Chlorid Doppelsalze. Das Quecksilbersalz ist ein farbloses, das Goldsalz ein braunes Oel. Das Platinsalz krystallisirt. Alle sind in Wasser schwer löslich.

O l a n i n.

Diese Base wurde von Unverdorben gleichzeitig mit der vorhergehenden beschrieben. Der Name ist gebildet aus den ersten Sylben von Oleum und animale. Sie macht das in der Retorte zurückbleibende $\frac{1}{20}$ aus, dessen schon vorher erwähnt wurde. Schüttelt man es auf einmal mit seinem 20fachen Gewicht Wassers, oder besser mit seinem 5fachen Gewicht zu fünf verschiedenen Malen, so wird das Animin ausgezogen (welches sich aus dieser Lösung noch gewinnen lässt), und das Olanin bleibt ungelöst zurück. Es bildet eine etwas dicke, ölartige Flüssigkeit, ähnlich einem fetten Oel, riecht eigenthümlich, gerade nicht unangenehm, reagirt auf rothes Lackmuspapier kaum merklich alkalisch, wird in der Luft allmälig braun und verwandelt sich in die weiter unten zu beschreibende Substanz, welche Unverdorben *Fuscin* genannt hat. In Wasser ist es wenig löslich, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Seine Salze sind alle ölartig und verhalten sich, nach Unverdorben's Angabe, ganz wie die vom Odorin. Eine nähere Untersuchung darüber fehlt indessen noch, und nur einige seiner Doppelsalze sind näher bestimmt worden.

Olaninammonium-Eisenchlorid bildet ein dunkelbraunes Oel, welches in 2 Thln. kalten Wassers löslich ist, aber dazu die doppelte Menge kochenden braucht. Erhitzt man daher die gesättigte Lösung in kaltem Wasser zum Kochen, so setzt sie das ölartige Salz in zunehmender Menge ab, so dass sich bei + 100° zwei Flüssigkeits-Schichten gebildet haben, die sich beim Erkalten wieder vereinigen. Durch Kochen oder durch Säuren wird dieses Salz nicht zersetzt. Es ist in Kümmelöl

löslich, und Wasser nimmt daraus erst beim Kochen, wenn sich das Oel verflüchtigt, das Doppelsalz auf.

Olaninammonium-Quecksilberchlorid bildet ein farbloses Oel. Das Olanin verbindet sich mit dem Chlorid zu einem wenig löslichen Olaninammoniaksalz von gelber Farbe, welches schmelzbar ist und einem Harz gleicht. Zur Auflösung bedarf es 1000 Thle. kochenden Wassers, und schlägt sich daraus krystallisch nieder. Beim Kochen zersetzt es sich nicht, in Alkohol ist es unlöslich. Durch diese beiden Umstände lässt sich das Olanin von den letzten Spuren von Odorin und Animin befreien, deren Ammoniaksalz von Alkohol gelöst und im Kochen zersetzt wird.

Olaninammonium-Goldchlorid ist ein ölförmiges, tief dunkelbraunes, neutrales Doppelsalz, welches in kaltem Wasser wenig, in kochendem mehr löslich ist, und sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether vermischen lässt. Bei längerem Kochen dieses Salzes mit Wasser wird ein wenig Gold reducirt. Ein Olaninammoniaksalz bildet sich mit Goldchlorid und Olanin; es ist harzartig, braun, hart, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Versetzt man diese Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, so wird es zu Ammonium-Doppelsalz; ohne Alkohol geschieht dies nur sehr schwierig.

Olaninammonium-Platinchlorid bildet ein neutrales, wie Theer aussehendes, Doppelsalz, welches in Wasser leichter löslich ist, als das Goldsalz; auch in Alkohol ist es leicht löslich, aber unlöslich in Aether.

Ammolin.

Es wurde gleichzeitig mit den beiden vorhergehenden von Unverdorben entdeckt. Der Name ist von Ammoniak und Oleum abgeleitet. Es wird nur aus dem unrectificirten Brandöl erhalten. Unverdorben's Vorschrift dazu ist folgende: Das nicht rectificirte Dippelsche Oel wird so lange mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, als noch Aufbrausen entsteht, und wenn dies aufhört, noch eine gleiche Menge Säure zugemischt; hierauf wird das Gemische mit dem Oel unter häufigem Umschütteln einige Stunden lang macerirt. Nachdem sich Flüssigkeit und Oel von einander geschieden haben, giefst man erstere ab und wäscht das Oel mit Wasser, welches man zu der

anderen Flüssigkeit giefst, die nun saure Salze von den drei angeführten Basen und von Ammolin, gesättigt mit aufgelöstem Brandöl, enthält. Das letztere sucht man dadurch abzuscheiden, dass man die Flüssigkeit in einem offenen Gefäfse 3 Stunden lang, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, kochen lässt. Hierbei verflüchtigt sich ein Theil des Oels, und ein anderer scheidet sich als ein braunes Brandharz ab. Die jetzt braun gewordene Flüssigkeit vermischt man mit $\frac{1}{40}$ Salpetersäure, und dampft sie bis zu $\frac{1}{4}$ Rückstand ein. Nun verdünnt man sie wieder bis zu ihrem ersten Volumen, und nachdem man sie nahe, aber nicht vollständig, mit kohlensaurem Natron gesättigt hat, destillirt man sie, so lange noch das Destillat nach Odorin oder Animin riecht *). Was alsdann in der Retorte bleibt, ist ein Gemenge von schwefelsaurem Ammoniak mit schwefelsaurem Ammolin. Nach dem Ausgiefsen sättigt man die darin enthaltene Schwefelsäure vollständig mit kohlensaurem Natron und dampft die Flüssigkeit ab; hierbei geht kohlensaures Ammoniak weg, unter Abscheidung eines braunen Oels. Dieses braune Oel wird nun vorsichtig destillirt; was übergeht ist Ammolin, verunreinigt durch ein rettigartig riechendes Brandöl, etwas Ammoniak u. a.; und in der Retorte bleibt Fuscin zurück. Das Destillat wird mit Wasser gekocht, welches das Brandöl theils auflöst (es ist in 20 Thln. Wassers löslich), theils dasselbe nebst Ammoniak und anderen fremden Stoffen verflüchtigt. Das nach dem Kochen mit Wasser zurückbleibende Ammolin ist ein farbloser, ölartiger Körper, der in Wasser untersinkt, geröthetes Lackmuspapier stark bläut, und so wenig flüchtig ist, dass er sich beim Kochen mit Wasser wenig oder gar nicht verflüchtigt. Es ist in 40 Thln. kochenden und 200 Thln. kalten Wassers löslich, und diese Lösung lässt sich so verdunsten, dass das Ammolin zurückbleibt. Von Alkohol und Aether wird es in allen Verhältnissen gelöst. Von Chlor wird es zerstört und dabei, aufser der Chlorverbindung von Ammolin, Animin, Fuscin und eine extractivstoffartige Substanz gebildet. Das Ammolin verbindet sich mit starker Ver-

*) Man sättigt das Destillat mit überschüssiger Schwefelsäure, dampft ab, und scheidet sie hernach durch Destillation mit Kalk ab. Bei dem ganzen Process hat Unverdorben mit keinem Worte angedeutet, was aus dem Olanin geworden sei.

wandtschaft mit Extractivstoffen und Harzen. Es ist von den angeführten Salzbasen die stärkste. Im Kochen treibt es das Ammoniak aus seinen Salzen aus, was wohl in der ungleichen Flüchtigkeit dieser Basen begründet ist; allein auch ein Ueberschuss von Ammoniak schlägt aus Ammolinsalzen nur eine geringe Menge Ammolin nieder. Seine Salze sind ölartig und in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, unlöslich in Aether. Die mit leicht zersetzbarer Säure, wie z. B. schwefelsaures und salpetersaures Ammolin, werden bei der Destillation theilweise zersetzt, und geben, gemengt mit den Zersetzungs-Producten, übergehendes freies Ammolin. Seine Salze von Acetylsäure und Chlorwasserstoffsäure können fast ganz unzersetzt überdestillirt werden. Mit Succinylsäure und Benzoësäure bildet das Ammolin ölartige Salze, welche beim Erhitzen die Base nicht fahren lassen. Seine Doppelsalze sind nicht untersucht.

Fuscin.

Es wurde 1826 von Unverdorben entdeckt und beschrieben. Der Name ist von *fuscus*, schmutzig braun, abgeleitet. Es ist offenbar ein Verwandlungsproduct von den vorhergehenden. Es ist dem Verwandlungsproduct vom Coniin, welches wir Apoconin genannt haben, so höchst ähnlich, dass man mit grofser Wahrscheinlichkeit ihre Identität vermuthen kann.

Es wird aus dem rohen Oel von destillirten Knochen erhalten, indem man es mit $\frac{1}{8}$ seines Gewichts Kalihydrat und 6 Thln. Wasser vermischt, und das Gemische destillirt, bis von den vorhergehenden Basen mit dem Wasser nichts mehr übergeht. Dann wird die Destillation unterbrochen. In der Retorte bleibt dann eine Lösung von Kali in Wasser, einem Theil nach mit Kohlensäure verbunden, worauf ein pechähnlicher Körper schwimmt, den man abnimmt und durch Waschen mit Wasser gehörig von Kali befreit. Es ist ein Gemenge von Fuscin mit pechähnlichen Stoffen. Man behandelt ihn mit Acetylsäure, welche das Fuscin auflöst, verdünnt das Gemische mit Wasser, filtrirt und fällt das Fuscin mit kohlensaurem Natron aus. Aus dem auf diese Weise erhaltenen Niederschlage wird das Fuscin mit wasserfreiem Alkohol aufgelöst. Nach Verdunstung des Alkohols erhält man es in Form einer braunen, ge-

sprungenen Masse. In Wasser ist es unlöslich, von Säuren wird es aufgelöst, und diese Auflösungen hinterlassen nach dem Verdunsten braune, gesprungene Massen, die sowohl in Wasser als in wasserhaltigem Alkohol löslich sind, und sich in trockener Form nicht in der Luft verändern. Hiervon machen jedoch Succinylsäure und Benzoësäure eine Ausnahme, indem ihre Verbindungen damit in Wasser unlöslich sind. Bei Vermischung einer solchen Lösung mit Alkali wird das Fuscin niedergeschlagen, welches nach dem Auswaschen und Trocknen ein braunes Pulver bildet, das beim Erhitzen nicht schmilzt, sondern sich verkohlt und wie gebranntes Horn riecht. Sowohl in trockener Form, als auch in Auflösung mit Säuren oxydirt sich das Fuscin allmälig und wird roth; die Auflösungen enthalten alsdann dieselbe Substanz, welche Alkohol ungelöst lässt, wenn man das Fuscin auszieht, und die sich ebenfalls mit Säuren verbinden kann. Allein dies ist blofs ein Uebergangspunkt, und die Veränderung schreitet zuletzt so vorwärts, dass sich daraus eine braune, pulverförmige Materie bildet, die in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Sowohl das Fuscin, als das rothe Uebergangsglied und diese unlösliche Substanz werden gebildet, wenn sich rectificirtes Dippelsches Oel in der Luft schwärzt.

Organische Basen, worin das Ammoniak mit $C^{12}H^6$ oder mit Verbindungen von diesem gepaart ist.

Ich stelle hier mehrere von den künstlich hervorgebrachten Pflanzenalkalien wegen des merkwürdigen Verhältnisses zusammen, in welchem ihre Paarlinge zu einander stehen. Sie werden nämlich von $C^{12}H^6$, $C^{12}H^6 + Cl$, $C^{12}H^6 + Br$, und von $C^{12}H^6O + \ddot{N}$ ausgemacht, also von dem Radical $C^{12}H^6$, von dessen Chlorür, Bromür, und endlich von der neutralen Verbindung des Oxyds davon mit salpetriger Säure. Wir wollen den Paarling $C^{12}H^6$ *Nilanyl* und seine Verbindung mit Ammoniak *Nilanin* nennen, wonach dann für die übrigen Basen die Namen *Chlornilanin, Bromnilanin* und *Nitronilanin* folgen. Nilanin ist eine Umsetzung von Anilin, angewandt auf den Grund des Umstandes, dass z. B. das Chlornilanin als aus Anilin entstanden betrachtet werden kann, worin 1 Aequiv. Wasserstoff gegen 1 Aequiv. Chlor ausgewechselt worden ist.

A. Nilanin.

Das Nilanin wurde 1845 von Zinin entdeckt, welcher es *Benzidin* nannte. Diese Base bildet sich durch den Einfluss von Wasserstoffsulfid auf einen Körper, welcher weiter unten unter dem Namen *Stickstoffbenzid* beschrieben werden soll. Dieser Körper besteht aus $C^{12}H^{10}N^{2}$, ungewiss, ob die Bestandtheile nach der Formel $C^{12}H^{6} + NH^{2}$, d. h. zu Nilanylamid zusammengepaart sind, oder zu $C^{12}H^{10} + N$, d. h. zu einer Verbindung des Radicals $C^{12}H^{10}$ mit 1 Aequiv. Stickstoff, einer Verbindungsart, wofür es ebenfalls mehrere Beispiele giebt. Nehmen wir hypothetisch die Zusammensetzung $= C^{12}H^{6} + NH^{2}$ an, so braucht dieser Körper nur die Hinzufügung von 1 Aequiv. Wasserstoff, um $NH^{3} + C^{12}H^{6}$ zu werden, welches die Formel für das Nilanin ist.

Zur Bereitung löst man, nach Zinin, das Stickstoffbenzid in wasserfreiem, mit trockenem Ammoniakgas gesättigten Alkohol auf. Man erhält eine orangerothe Flüssigkeit, in welche Schwefelwasserstoffgas eingeleitet wird, bis die Farbe zuletzt nur noch gelb ist. Nun setzen sich gelbe Krystalle ab, und man erhitzt dann die Flüssigkeit bis zum Sieden, wodurch sich diese Krystalle wieder auflösen. Während des Siedens schlägt sich viel pulverförmiger Schwefel nieder, die braune Farbe verschwindet und die Flüssigkeit wird zuletzt nur blass rothgelb. Dann filtrirt man sie von dem gefällten Schwefel ab, worauf sich beim Erkalten silberglänzende, gelbweifse Krystallblätter daraus absetzen. Diese Krystalle zeigen unter einem Mikroskope stärker gefärbte Einmengungen, so wie auch ihre Farbe bei der Aufbewahrung allmälig tiefer wird. Diese Krystalle werden in siedendem Alkohol aufgelöst und die Lösung noch heifs mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, wobei sich schwefelsaures Nilanin niederschlägt.

Dabei bildet sich ein weifser pulverförmiger, sowohl in Wasser als auch in Alkohol fast völlig unlöslicher Niederschlag, der mit Spiritus ausgewaschen wird. Das gewaschene Pulver wird in siedendem verdünnten kaustischem Ammoniak aufgelöst, woraus dann beim Erkalten seideglänzende, weifse Schuppen anschiefsen, welche das Nilanin sind.

Das Nilanin hat keinen Geruch, aber in Auflösung einen

starken, pfefferartig beifsenden Geschmack. Es verändert sich nicht in der Luft, selbst nicht bei + 100°, wiewohl es in dieser Temperatur seinen Glanz verliert. Bei + 108° schmilzt es zu einem fast farblosen Liquidum, welches bei + 100° wieder erstarrt zu einer weifsen krystallinischen Masse, die einen Stich in's Braune hat. In höherer Temperatur wird es partiell zersetzt, die Farbe wird dunkler, indem ein von brenzlichen Producten braunes Nilanin in flüssiger Form überdestillirt, mit Zurücklassung von Kohle in der Retorte. Es ist ein wenig löslich in kaltem Wasser, viel mehr in siedendem, und es schiefst daraus wieder an, so dass die Masse dadurch erstarrt. Noch löslicher ist es in Alkohol und am löslichsten in Aether. Es bildet krystallisirende Salze mit Säuren und wird daraus sowohl durch kohlensaure als auch durch kaustische Alkalien gefällt.

Das Nilanin besteht nach Zinin's Analyse aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	12	78,292	Ammoniak	18,456
Wasserstoff . .	12	6,504	Paarling	81,544
Stickstoff . . .	2	15,204		

Atomgewicht = 1151,0 . $NH^3 + C^{12}H^6$ = *nil* Ak.

Die *Nilaninsalze* sind farblos. Einige derselben sind fast unauflöslich.

Nilanin-Chlorammonium, *nil* Am Cl, wird durch Sättigen der Säure mit der Base erhalten. Es krystallisirt in dünnen, rhombischen, silberglänzenden Tafeln, welche sich in der Luft gut erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol, aber fast unlöslich in Aether. In Berührung mit Aether wird es, wenn freie Salzsäure vorhanden ist, grün, es verliert seine Krystallform und wird zersetzt. Es verträgt + 100° ohne verändert zu werden.

Das *Doppelsalz* mit *Platinchlorid* wird erhalten, wenn man beide Salze vermischt. Es bildet sich ein gelbes, glänzendes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser sehr wenig auflöslich ist, und welches aus *nil* Am Cl + $PtCl^2$ besteht. Es wird im Sieden leicht zersetzt, ist nicht löslich in Alkohol und in Aether, und wird es mit diesen erhitzt, so verwandelt es sich in ein dunkles, violettes Pulver.

Das *Doppelsalz* mit *Quecksilberchlorid* ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, und es schiefst in glänzenden Blättern oder platten Nadeln an.

Schwefelsaures Nilaninammoniumoxyd, *nil* Am $\ddot{S}$, ist ein selbst in siedendem Wasser und Alkohol unauflösliches Salz, wodurch die Reinigung dieser Base so sehr erleichtert ist. Das Salz ist löslich in concentrirter Schwefelsäure und schiefst daraus in Gestalt einer strahligen krystallisirten Masse an, in dem Maafse, wie die Säure Wasser aus der Luft anzieht. Selbst wenn man ein wenig Wasser hinzusetzt und das Gemische erhitzt, so dass sich das abgeschiedene Salz wieder auflöst, so wird es beim Erkalten krystallisirt erhalten.

Salpetersaures Nilaninammoniumoxyd, *nil* Am $\dddot{N}$, krystallisirt in rectangulären Tafeln. Das Salz verträgt nicht die Einwirkung von freier Salpetersäure, so dass es schwierig ist, selbst verdünnte Salpetersäure zu sättigen, ohne Zerstörung des Salzes.

Phosphorsaures Nilaninammoniumoxyd ist eben so schwer löslich wie das schwefelsaure, und es schlägt sich, je nach der ungleichen Verdünnung, in feinen Schuppen oder als ein Krystallmehl nieder.

Oxalsaures Nilaninammoniumoxyd bildet ein schwer auflösliches Salz, welches in Büscheln von feinen Nadeln krystallisirt erhalten wird. Es ist schwer löslich, auch in Alkohol.

Tartrylsaures Nilaninammoniumoxyd ist leicht löslich in Wasser und schiefst in grofsen, weifsen Tafeln an.

Acetylsaures Nilaninammoniumoxyd krystallisirt in silberglänzenden Nadeln, welche sich in Wasser und in Alkohol leicht auflösen.

Benzoësaures Nilaninammoniumoxyd krystallisirt in Büscheln von Nadeln, und es ist weit löslicher, als Säure und Base für sich.

Die *Verwandlungen des Nilanins* sind wenig studirt worden. Leitet man Chlor in die Lösung eines Nilaninsalzes, so färbt sich die Flüssigkeit für einen Augenblick dunkelblau und darauf rothbraun, während sich ein zinnoberrothes Pulver in reichlicher Menge niederschlägt, welches in Wasser unauflöslich ist, sich aber in Alkohol auflöst. Vermischt man das salpetersaure Salz mit Salpetersäure im Ueberschuss, so verwandelt sich das Nilanin in einen rothbraunen Körper, welcher sich abscheidet. Die darüber stehende saure Flüssigkeit wird beim Vermischen mit Ammoniak blutroth, und sie scheidet mehr von dem braunen Körper ab, wenn man sie mit Alkali sättigt.

B. Chlornilanin.

Diese Basis wurde 1845 von Hofmann entdeckt, welcher sie aus dem schon angeführten Grunde *Chloranilin* nannte. Er bekam sie, indem er ein Verwandlungsproduct vom Indigo, das sogenannte Chlorisatin, welches beim Indigo angeführt werden soll, mit einer gesättigten Lösung von Kalihydrat vermischte, noch Stücke von festem Kalihydrat hinzufügte und die Masse der Destillation unterwarf. Mit den Wasserdämpfen geht ein ölähnlicher Körper über, welcher in der Vorlage erstarrt und dabei krystallisirt. Wenn die Masse in der Retorte anfängt zu concentrirt zu werden, so wird ungefähr eben so viel Wasser zugesetzt, als übergegangen ist, und die Destillation fortgesetzt, so lange noch etwas von dem ölartigen krystallisirenden Körper erhalten wird. Setzt man die Destillation so lange fort, dass das Kali austrocknet, so mischt sich ein brenzliches Oel ein. Das krystallinische Destillationsproduct ist Chlornilanin. Es wird sehr leicht rein erhalten, wenn man es mit Wasser abwäscht, worin es fast unauflöslich ist, und dann in siedendem Alkohol auflöst, woraus es beim Erkalten in regelmäfsigen Octaëdern anschiefst. Bei der freiwilligen Verdunstung der Mutterlauge wird noch mehr davon erhalten und zuweilen in ziemlich grofsen Krystallen. Im Uebrigen schiefst es bis auf den letzten Tropfen in regelmäfsigen Octaëdern an.

Das Chlornilanin ist eine Salzbasis, hat einen angenehmen weinartigen Geruch und einen brennenden, aromatischen Geschmack. Es schmilzt bei + 64° zu einem schweren, etwas gelblichen Oel, welches seinen Erstarrungspunkt bei + 57° hat. Geschieht die Abkühlung langsam, so schiefst es in grofsen Octaëdern an. Sein Siedepunkt liegt über + 200°, aber es lässt sich nicht ohne partielle Zersetzung verflüchtigen, wobei ein bläulicher amorpher Körper anfängt sublimirt zu werden. Dagegen folgt es den Dämpfen sowohl von Alkohol als auch von Wasser mit grofser Leichtigkeit, so dass eine Alkohollösung nicht im Sieden verdunstet werden kann, ohne dass ein Verlust durch Verflüchtigung stattfindet, und die Krystalle geben einen weifsen Rauch wenn man ihnen einen in Salzsäure getauchten Glasstab nähert. Der Dampf von erhitztem Chlornilanin brennt mit leuchtender, rufsender grüngesäumter Flamme.

Es ist schwerer als Wasser, reagirt nicht alkalisch auf Curcuma- und geröthetes Lackmuspapier, aber Dahlienpapier wird dadurch schwach grün.

In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich. Durch Schütteln mit siedendem Wasser erhält man eine Lösung, welche beim Erkalten trübe wird, und welche zuletzt kleine, scharfkantige Octaëder absetzt. Es löst sich leichter in Alkohol, selbst in Holzalkohol, Aceton, Kohlensulfid, Aether, fetten und flüchtigen Oelen.

Es besteht nach Hofmann's Analyse aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	12	56,529		
Wasserstoff . .	12	4,696	Ammoniak	13,324
Stickstoff . . .	2	10,978	Paarling	86,676
Chlor	2	27,797		

Atomgewicht = 1594,66 . $NH^3 + C^{12}H^6Cl = Clnil\,Ak.$

Die Salze des Chlornilanins haben im Allgemeinen eine grofse Neigung zu krystallisiren. Die meisten fallen in Gestalt eines krystallinischen Breies nieder, wenn man eine Säure zu einer Lösung von Chlornilanin in Alkohol setzt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder siedendem Alkohol erhält man sie völlig rein. Sie sind farblos, aber gröfsere Krystalle zeigen zuweilen einen Stich in's Gelbe. Da das Chlornilanin eine schwache Basis ist, so haben auch alle seine Salze, gleichwie die Salze von Erden und Metalloxyden, die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen. Aus der Lösung der Salze wird das Chlornilanin sowohl durch kaustische als auch durch kohlensaure Alkalien in Gestalt eines krystallinischen Coagulums gefällt. In dem letzteren Falle geht die Kohlensäure gasförmig weg, indem sie sich nicht mit der Basis vereinigt. Auch Ammoniak fällt das Chlornilanin aus, aber wird dieses mit trockenem Salmiak erhitzt, so wird das Ammoniak ausgetrieben und das folgende Salz gebildet, welches sublimirt werden kann.

Chlornilanin-Chlorammonium, $Clnil\,Am\,Cl$, wird erhalten, wenn man die feste Base bis zur Sättigung in siedender Salzsäure auflöst. Das Salz schiefst dann beim Erkalten in grofsen, farblosen Krystallen an, welche dem sogenannten zwei- und eingliedrigen System angehören. Beim freiwilligen Verdunsten schiefst das Salz noch gröfser und regelmäfsiger an. Hofmann hat die Form der Krystalle gezeichnet und das Maafs ihrer Winkel

angegeben. Das Salz wird beim Erhitzen weifs und undurchsichtig. Ueber einen Gehalt an Krystallwasser darin ist nichts angeführt worden. Durch vorsichtiges Erhitzen lässt es sich wie Salmiak sublimiren. Beim raschen Erhitzen wird es mit Entwickelung eines violettblauen Rauchs zersetzt.

Chlornilaninammonium - Zinnchlorür wird durch Vermischen der Auflösungen von beiden Salzen erhalten. Das Gemisch, welches zuerst klar bleibt, erstarrt bald nachher zu einer silberglänzenden Krystallmasse.

Quecksilberchlorid - Chlornilaninammoniak. Setzt man eine Lösung von Chlornilanin in Alkohol zu einer siedenden Auflösung von Quecksilberchlorid, so fängt die Flüssigkeit nach einigen Minuten an sich zu trüben, und zuletzt erstarrt sie zu einem Brei von nadelförmigen Krystallen.

Chlornilaninammonium - Platinchlorid, $\text{Ꞓl}\,\mathit{nil}\,\text{Am}\,\text{Ꞓl} + \text{Pt}\,\text{Ꞓl}^2$, wird erhalten, wenn man die Auflösung von Chlornilanin-Chlorammonium mit Platinchlorid vermischt, wobei es sich als ein flockiges, orangegelbes Salz niederschlägt, welches mit kaltem Wasser abgewaschen werden kann. Das Salz ist auflöslich sowohl in siedendem Wasser als auch in Alkohol, und in einem Gemenge von Alkohol und Aether. Eine Lösung in Wasser setzt beim Verdunsten im Exsiccator das Salz in runden Warzen ohne Facetten ab. Es gab 29,46 Proc. Platin, und muss nach der Rechnung 29,34 Proc. enthalten.

Schwefelsaures Chlornilaninammoniumoxyd, $\text{Ꞓl}\,\mathit{nil}\,\dot{\text{A}}\text{m}\,\dddot{\text{S}}$, schlägt sich als eine krystallinische Masse nieder, wenn man eine mit wenig Wasser verdünnte Schwefelsäure in eine Lösung von Chlornilanin in Alkohol tropft. Nach dem Auflösen in siedendem Wasser schiefst es beim Erkalten in unregelmäfsigen Blättern an, welche einen Stich in's Violette haben. Aus siedendem Alkohol, worin es schwieriger auflöslich ist, schiefst es in feinen, silberglänzenden Nadeln an, und es giebt auch beim Verdunsten im Exsiccator keine regelmäfsigere Krystalle. Beim Erhitzen giebt es zuerst ein wenig Chlornilanin, aber der Rückstand schwärzt sich und entwickelt schweflige Säure.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Chlornilanin gekocht, so bildet sich ein bronzefarbiger krystallinischer Niederschlag, welcher *schwefelsaures Kupferoxyd-Chlornilaninammoniak* ist, vielleicht auch ein *Kupferoxydul - Doppelsalz* sein kann.

Salpetersaures Chlornilaninammoniumoxyd wird erhalten, wenn man die Base in warmer verdünnter Salpetersäure auflöst, wo es dann beim Erkalten in grofsen Blättern anschiefst, welche einen schwachen Stich in's Rothe haben. Es ist leicht löslich sowohl in Wasser als auch in Spiritus. Beim Erhitzen schmilzt es und wird dunkler. Der Rückstand löst sich in Alkohol mit prächtig veilchenblauer Farbe, aber aus der Lösung schiefst dann ein Theil unverändertes Salz an.

Phosphorsaures Chlornilaninammoniumoxyd setzt sich in blättrigen Krystallen ab, wenn man eine Lösung von Phosphorsäure in eine Lösung der Base in Alkohol tropft Es ist ziemlich löslich sowohl in Alkohol als auch in Wasser.

Zweifach-oxalsaures Chlornilaninammoniumoxyd, $\mathit{Clnil}\,Am\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C} + \dot{H}$, wird gebildet, wenn man Chlornilanin in einer warmen Lösung von Oxalsäure auflöst. Es setzt sich dann beim Erkalten in langen, gestreiften, aus Nadeln zusammengewebten Prismen ab, welche den Krystallen von Salpeter ähnlich sind. Das Salz hat einen süfslichen aber brennenden Geschmack, löst sich schwierig sowohl in kaltem Wasser als auch in Alkohol. Die Lösung färbt sich in der Luft und setzt allmälig ein rothes Pulver ab. Ein neutrales Salz konnte nicht hervorgebracht werden.

Verwandlungen des Chlornilanins. 1. Durch *Salzbilder.* Durch *Chlor* wird es in Chlorphanolsäure (Bd. IV. S. 711) und in Trichloranilin verwandelt, durch *Brom* in eine Verbindung von Trichloranilin mit Tribromanilin, welche bei den Verwandlungsproducten des Indigos angeführt werden sollen.

2. Durch *Säuren.* a) *Salpetersäure* zersetzt das Chlornilanin mit endlicher Bildung von einem Körper, welcher der Pikrinsalpetersäure ähnlich ist. Aber ehe sich derselbe gebildet hat, entsteht ein Zwischenproduct, welches einem Harze ähnlich ist. Dabei ist es merkwürdig, dass das Chlor nicht frei oder in Gestalt von Salzsäure hervortritt, sondern sich immer in Gestalt eines Chlorürs von einem zusammengesetzten Radicale erhält, welches den neuen Verbindungen als Paarling dient. Eigentlich ist das Studium der Einwirkung der Salpetersäure auf Chlornilanin noch zu vollenden übrig.

b) Durch *Salzsäure und chlorsaures Kali* wird das Chlornilanin zersetzt, die Flüssigkeit wird zuerst violett und nach längerer Einwirkung zuletzt farblos, während sich ein gelber

krystallinischer Körper absetzt, welcher aus seiner Lösung in siedendem Alkohol in goldglänzenden Schuppen anschiefst, welche Oxaloxychlorür (Chloranilin) sind. Unterbricht man den Versuch, ehe die Farbe verschwunden ist, so erhält man Chlornilanin, gemengt mit einem braunen zähen Körper, welcher sich leicht in Aether auflöst. Nach der Abscheidung liefert er bei der trockenen Destillation ein ölartiges Product, welches Laurent's Chlorphanolsäure ist.

3. Durch *Eisenoxydsalze*. Das Chlornilanin reducirt Eisenoxydsalze, so dass die Lösung derselben grün wird. Kocht man sie zusammen, so scheidet sich ein schwarz violetter Körper ab, welcher in Alkohol auflöslich ist.

4. Durch *Kalium*. Kommt Chlornilanin in Dampfform mit erhitztem Kalium in Berührung, so entzündet es sich und verbrennt zu Chlorkalium und zu Cyankalium, womit sich der Ueberschuss von Kohle mengt.

5. Durch *Kalkerde in höherer Temperatur*. Leitet man Chlornilanin dampfförmig über erhitzten kaustischen Kalk, so wird es auf die Weise zersetzt, dass sich die Hälfte davon in Anilin $= C^{12}H^{14}N^{2}$ verwandelt, während aus dem Chlor der ganzen Quantität Chlorcalcium gebildet wird, und die andere Hälfte Wasser und Ammoniak liefert, und sich Kohle mit dem Kalk mengt. Hofmann berechnet, dass aus 2 At. Chlornilanin 1 At. Anilin, 2 At. Chlorcalcium, 2 At. Wasser, 1 Aequiv. Ammoniak und 12 At. abgesetzte Kohle gebildet werden, welche jedoch wohl in der höheren Temperatur auf das Wasser und das Ammoniak zersetzend einwirken.

C. Bromnilanin.

Diese Base wurde von Hofmann gleichzeitig mit der vorhergehenden entdeckt. Er nannte sie *Bromanilin*. Sie bildet sich durch trockene Destillation des Bromisatins (siehe die Verwandlungsproducte vom Indigo) mit Kalihydrat auf ähnliche Weise, wie bei der vorhergehenden Base angeführt wurde. Alles was dabei stattfindet, ist in beiden Fällen so vollkommen gleich, dass es hier nicht wiederholt zu werden braucht.

Das Bromnilanin ist im Ansehen, in seinen chemischen Eigenschaften und auch in Betreff seiner Salze, so vollkommen dem Chlornilanin ähnlich, dass sie nicht anders von einander

unterschieden werden können, als durch Prüfung auf den Salzbilder, welcher darin enthalten ist. Der einzige bemerkte Unterschied besteht darin, dass das Bromnilanin ein wenig leichter schmelzbar ist. Es schmilzt bei + 50° zu einem sich in's Violette ziehenden Liquidum, welches bei + 46° krystallinisch erstarrt. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	12	41,908		
Wasserstoff .	12	3,481	Ammoniak	9,88
Stickstoff . .	2	8,139	Paarling	90,12
Brom	2	46,472		

Atomgewicht = 1938,50. $NH^3 + C^{12}H^6Br^2$ = *Brnil*Ak.

Die Salze desselben sind isomorph mit denen der vorhergehenden Base, und sie haben denselben Grad von Löslichkeit. Es findet jedoch darin eine Abweichung statt, dass das Bromnilanin mit Oxalsäure ein neutrales Salz bildet, und dass dagegen kein saures Salz damit erhalten werden konnte. Das neutrale krystallisirt unregelmäfsig, ist schwer löslich sowohl in Alkohol als auch in Wasser, unlöslich in Aether, und es enthält kein Krystallwasser.

D. Nitronilanin.

Diese Basis wurde 1845 von Hofmann und Muspratt entdeckt, welche sie *Nitranilin* nannten. Sie bildet sich durch Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf eine salpetrigsaure Verbindung von einem organischen Oxyd = $C^{12}H^8O^2 + 2\ddot{N}$, welche erhalten wird, wenn man Benzin (das Product der trockenen Destillation von wasserhaltiger Benzoesäure mit kaustischer Kalkerde, = $C^{12}H^{12}$) mit einem Gemenge von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure übergiefst, damit gut vermischt und einige Minuten lang erhitzt, worauf das Gemische beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen erstarrt. Diese Krystalle, welche in Wasser unauflöslich sind, werden durch Waschen gehörig von der Säure in der Mutterlauge befreit, und sie sind dann das Material, woraus das Nitronilanin bereitet wird. Aus der oben angeführten Formel sieht man ein, dass die Verbindung ein neutrales salpetrigsaures Bioxyd von demselben Kohlenwasserstoff = $C^{12}H^8$ ist, welcher den Paarling in dem Anilin ausmacht.

Diese Krystalle, nachdem sie wohl getrocknet worden sind, werden in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, wodurch sie eine hochrothe Farbe bekommt, und dann trockenes Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung hineingeleitet. Dabei setzt sich Schwefel in Krystallen ab, und man fährt damit fort, bis sich nach der Sättigung mit Schwefelwasserstoff wenig Schwefel mehr abscheidet. Die Lösung enthält dann nur noch sehr wenig mehr von dem zuerst aufgelösten Körper unzersetzt.

Wird die Flüssigkeit darauf mit Salzsäure versetzt, so schlägt sich, hauptsächlich beim Erkalten, noch mehr Schwefel nieder, gemengt mit einem noch unveränderten Theil von den aufgelösten Krystallen. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit fällt Kali einen braunen Körper aus, welcher sich auf dem Boden, einem Harz ähnlich, ansammelt. Man wäscht mit kaltem Wasser alles Kali aus und kocht ihn darauf mit Wasser, welches sich dabei orangegelb färbt und das Nitronilanin beim Erkalten in zolllangen, gelben, glänzenden Nadeln absetzt, die noch einmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden. Das siedende Wasser lässt einen braunen, harzähnlichen Körper ungelöst zurück.

Das Nitronilanin bildet, wie wir gesehen haben, gelbe nadelförmige Krystalle. Es hat kalt keinen Geruch, aber in der Wärme nimmt es einen eigenthümlichen Geruch an, entfernt ähnlich dem des Anilins. Sein Geschmack ist brennend, süfs. Es schmilzt bei + 110° zu einem tief gelben Liquidum, und verdunstet, indem es einen gelben Dampf bildet, welcher sich zu prachtvoll irisirenden Blättern condensirt. Es kann in einer Flasche sublimirt werden, deren unterer Theil in die Wärme eines Wasserbades gestellt worden ist. Bei + 285° kommt es in's Sieden, destillirt dann unverändert über und erstarrt beim Erkalten zu einer grobblättrig angeschossenen Masse. Es kann entzündet werden und verbrennt dann mit einer leuchtenden, rufsenden Flamme. Es sinkt in Wasser unter und übt durchaus keine alkalische Reaction auf die empfindlichsten Pflanzenfarben aus. In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich, aber es löst sich ziemlich gut in siedendem. Es wird auch von Alkohol aufgelöst und dieser setzt es in haarfeinen Krystallen ab. Von Aether wird es ebenfalls aufgelöst, aber es schiefst daraus weniger regelmäfsig an.

Es löst sich in Säuren auf und wird daraus durch Alkali in gelben Flocken gefällt, welche von mikroskopischen Krystallen ausgemacht werden. Es färbt die Epidermis und auch Tannenholz gelb, aber es wird nicht blau durch unterchlorigsaure Kalkerde, wie Anilin.

Es besteht nach den Analysen von Hofmann und Muspratt aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff	12	52,214		
Wasserstoff	12	4,337	Ammoniak	12,309
Stickstoff .	4	20,280	Salpetrigsaures Nilanyloxyd	87,691
Sauerstoff .	4	23,169		

Atomgewicht: 1726,44 . $NH^3 + C^{12}H^6O\dddot{N}$ = *nini* Ak. Die Bildung des Nitronilanins geschieht dadurch, dass 1 At. von der salpetrigen Säure 6 At. Wasserstoffsulfid zersetzt und damit 1 Aequiv. Ammoniak, 3 At. Wasser und 6 At. Schwefel hervorbringt, während sich aus dem Oxyd $C^{12}H^8O^2$ 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff zu Wasser vereinigen, welches austritt, mit Zurücklassung von $C^{12}H^6O$, welches mit dem zweiten Atom salpetriger Säure zusammentritt und damit der Paarling für das Ammoniak wird.

Die *Nitronilaninsalze* sind noch sehr wenig untersucht worden. Sie reagiren auf Lackmus sauer und haben grofse Neigung zu krystallisiren.

Nitronilanin-Chlorammonium, *nini* $\mathrm{Am}\,\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}$, wird durch Auflösen der Base in der Süure erhalten, wobei die Farbe verschwindet. Das Salz schiefst nach dem Verdunsten in perlmutterglänzenden Schuppen an. Es ist sehr leicht löslich, sowohl in Wasser als auch in Alkohol.

Nitronilaninammonium-Platinchlorid, *nini* $\mathrm{Am}\,\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l} + \mathrm{Pt}\,\bar{\mathrm{C}}\mathrm{l}^2$, ist leicht löslich in Wasser, aber es fällt krystallinisch und gelb nieder, wenn man die Lösungen beider Salze in Alkohol vermischt. Es ist jedoch auch in Alkohol so auflöslich, dass es mit einem Gemenge von Alkohol und Aether gewaschen werden muss. Nach dem Versuche enthält es 28,62 Proc. Platin, und nach der Rechnung 28,66 Proc.

Zweifach-oxalsaures Nitronilaninammoniumoxyd, *nini* $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}\,\ddot{\bar{\mathrm{C}}} + \dot{\mathrm{H}}\ddot{\bar{\mathrm{C}}} + \dot{\mathrm{H}}$, fällt in gelblichen Krystallen nieder, wenn man

eine Lösung von Nitronilanin in Alkohol mit einer Lösung von Oxalsäure in Alkohol vermischt. Es muss mit Aether gewaschen werden. Andere Salze sind nicht untersucht worden.

Die *Verwandlungen des Nitronilanins* sind noch sehr wenig studirt. Die einzige Angabe darüber besteht darin, dass das Nitronilanin, wenn man es mit Brom behandelt, Bromwasserstoffsäure entwickelt und sich in eine harzähnliche Masse verwandelt, welche aus einer Lösung in siedendem Alkohol in gelblichen Krystallen anschiefst. Sie vereinigt sich nicht mit Säuren, wurde aber nicht analysirt.

Bibromlinanin.

Diese Base wurde 1845 von Hofmann entdeckt, welcher sie *Dibromanilin* nannte, weil er sie als Anilin betrachtete, worin 2 Aequiv. Wasserstoff gegen 2 Aequiv. Brom ausgewechselt worden sind. Der Name *Linanin* ist durch Umsetzung der Buchstaben im Anilin gebildet. Man kann den Paarling der Base als das Bromid von einem Radical, dem *Linanyl* $= C^{12}H^{4} + 2Br$ betrachten, daher der empirische Name *Bibromlinanin* für die Base. Es lässt sich voraussehen, dass das eine Brom-Aequivalent daraus weggenommen werden kann, so dass eine andere Basis, Bromlinanin, daraus entsteht.

Sie wird nach einem ganz ähnlichen Verfahren, wie Chlor- und Bromnilanin bereitet werden, erhalten, wenn man Bibromisatin, ein Verwandlungsproduct des Indigo's, mit Kalihydrat destillirt, wobei das Bibromlinanin geschmolzen übergeht und dann in der Vorlage erstarrt. Man wäscht dann mit Wasser freies Ammoniak daraus weg und löst es in siedendem Alkohol auf, woraus es in farblosen Krystallen angeschossen erhalten wird, welche platte vierseitige, rhombische Prismen von bedeutender Gröfse bilden. Es schmilzt zwischen $+ 50^{0}$ und 60^{0} zu einem dunklen Oel, welches sich lange Zeit flüssig erhält, aber beim Bewegen rasch zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es ist wenig löslich in siedendem Wasser, welches jedoch beim Erkalten trübe wird und feine Nadeln absetzt. Aus Alkohol schiefst es bis auf den letzten Tropfen an. Seine Lösungen reagiren nicht auf Lackmuspapier, aber die Lösung in Salzsäure färbt Tannenholz gelb, wie Anilin.

Es besteht nach Hofmann's Analyse aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	12	28,725		
Wasserstoff . .	10	1,988	Ammoniak	6,772
Stickstoff . . .	2	5,579	Linanylbromid	93,228
Brom	4	63,708		

Atomgewicht = 3138 . $NH^3 + C^{12}H^4Br^2$ = *Brli*Ak.

Die *Bibromlinaninsalze* sind noch weniger studirt worden, als die der vorhergehenden Basen. Das Bibromnilanin bildet mit Säuren Salze, welche aber sauer reagiren, und es wird daraus durch Alkalien niedergeschlagen. Seine Salze krystallisiren, und das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid ein gelbes, krystallinisches, schwer lösliches Doppelsalz. Das salzsaure Salz wird durch Kochen zersetzt, so dass die Base geschmolzen auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Löst man es in weniger concentrirter Salzsäure, so erhält man beim Verdunsten im luftleeren Raume über Kalkhydrat sehr viel von der Base frei in dem Rückstande. Das Salz kann jedoch beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung in verzweigten Krystallen angeschossen erhalten werden.

Toluidin.

Diese Basis ist 1845 von Hofmann und Muspratt entdeckt worden. Sie hat ihren Namen vom Tolubalsam erhalten, weil sie aus einem Verwandlungsproduct des aus diesem Balsam erhaltenen flüchtigen Oels, des Toluins, bereitet wird, welches sich durch rauchende Salpetersäure in eine ölartige, flüssige Verbindung verwandelt, welche durch Wasser aus der Säure ausgefällt wird, und aus $C^{14}H^{14}O + \ddot{N}$ besteht, so dass sie salpetrigsaures Toluidoxyd genannt werden kann. Diese Körper sollen beim Tolubalsam beschrieben werden.

Man löst das salpetrigsaure Toluidoxyd in wasserfreiem Alkohol und sättigt die Lösung zuerst mit trockenem Ammniakgas und darauf mit trockenem Schwefelwasserstoff, worauf man die Flüssigkeit kocht und dann sich selbst überlässt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Während dessen krystallisirt Schwefel aus der Flüssigkeit heraus. Dann wird dieselbe wiederum mit Schwefelwasserstoff gesättigt und wie vorher stehen gelassen. Dieses muss 4 bis 5 mal oder

noch öfterer wiederholt werden. Dies geht zwar langsam aber sicher. Man kann jedoch den Process beschleunigen, wenn man bei der ersten Sättigung mit Schwefelwasserstoff die Flüssigkeit in einer der Siedhitze nahen Temperatur erhält. Wenn man dann glaubt, dass das salpetrigsaure Salz möglichst vollständig zersetzt worden ist (vollkommen glückt dies kaum), so übersättigt man die Flüssigkeit schwach mit Salzsäure, verdünnt sie dann mit Wasser und schüttelt sie mit Aether. Der Zweck dabei ist, das salpetrigsaure Toluidoxyd auszuziehen, welches unzersetzt geblieben war, und welches von dem Aether aufgelöst wird, der es dann beim Verdunsten zurücklässt. Nachdem dieses geschehen ist, wird die Flüssigkeit bis zur Abscheidung des Alkohols destillirt, und bis der Rückstand nur noch $\frac{1}{3}$ von dem anfänglichen Volum ausmacht. Dieser Rückstand wird mit mehr Kali versetzt, als zur Sättigung der Salzsäure erforderlich ist, und destillirt. Mit dem Wasser geht dann Ammoniak und ein farbloses oder schwach gelbliches Oel über, welches in Wasser untersinkt und allmälig Krystallform annimmt. Dies ist das Toluidin.

Das Destillat enthält eine nicht unbedeutende Portion von dem Toluidin aufgelöst. Man sättigt es mit Oxalsäure, verdunstet im Wasserbade bis zur Trockne, kocht die trockene Masse mit wasserfreiem Alkohol aus, welcher oxalsaures Toluidin auflöst, mit Zurücklassung von oxalsaurem Ammoniumoxyd. Beim Erkalten schiefst das oxalsaure Toluidin fast vollständig aus dem Alkohol an.

Das oxalsaure Salz wird in siedendem Wasser aufgelöst und die Lösung mit kaustischem Kali im schwachen Ueberschuss versetzt, wobei sich das Toluidin abscheidet, so dass es wie ein Oel oben auf der Flüssigkeit schwimmt und beim Erkalten zu einer strahlig krystallisirten Masse erstarrt. Dann wird es durch Waschen mit Wasser von der Mutterlauge befreit, auf Löschpapier abfliefsen gelassen, getrocknet und aus einer Retorte mit Vorlage rectificirt, worin das Toluidin zu einer Krystallmasse erstarrt.

Das Toluidin hat einen weinartigen, aromatischen Geruch und einen brennenden Geschmack, ganz ähnlich dem Anilin. Es sinkt in reinem Wasser unter, schmilzt bei + 40°, siedet bei + 198° und lässt sich unverändert destilliren. Das übergehende Liquidum ist klar und bricht das Licht sehr stark, ehe

es erstarrt. Es verflüchtigt sich allmälig in der Luft und ein in Salzsäure getauchter Glasstab bildet in seiner Nähe weifse Dämpfe. Mit den Dämpfen von Wasser und von Alkohol destillirt es äufserst leicht über. Es bläut schwach ein geröthetes Lackmuspapier, färbt Dahliapapier grün, aber es reagirt nicht auf Curcuma. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in siedendem, woraus es sich beim Erkalten in feinen Blättern wieder abscheidet. Es löst sich in Alkohol und schiefst aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in grofsen breiten Blättern an, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Auch wird es leicht von Aether, Holzalkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen aufgelöst. Aether zieht es aus einer Lösung in Wasser aus.

In Betreff der Reactionen gleicht das Toluidin in vielen Stücken dem Anilin. So färbt es in saurer Lösung Tannenholz und Hollundermark intensiv gelb. Dagegen wird es nicht blau durch unterchlorigsaure Kalkerde, wie Anilin, sondern es nimmt nur einen Stich in's Rothe an. Anilin wird tief blau durch Salpetersäure, Toluidin aber tief roth.

Das Toluidin besteht nach den Analysen von Hofmann und Muspratt aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	14	78,539	Ammoniak	15,869
Wasserstoff . .	18	8,388	Paarling	84,131
Stickstoff . . .	2	13,073		

Atomgewicht = 1339,06. $NH^3 + C^{14}H^{12} =$ *tol* Ak.

$C^{14}H^{12}$ hat dieselbe Zusammensetzung wie das Radical des Bittermandelöls, aber es kann nicht entschieden werden, ob es ein damit identischer oder nur isomerischer Körper ist.

Die Bildung des Toluidins aus salpetrigsaurem Toluidoxyd gründet sich darauf, dass die salpetrige Säure ihre 3 At. Sauerstoff gegen 3 Aequiv. Wasserstoff aus dem Schwefelwasserstoff ausgewechselt und sich dadurch in Ammoniak verwandelt hat, wobei sich der Sauerstoff des Toluidoxyds mit 2 At. Wasserstoff aus dem Oxyd verband zu Wasser, mit Zurücklassung von $C^{14}H^{12}$, dem Paarling für das Ammoniak. Bei dieser Auswechselung der Bestandtheile zwischen der salpetrigen Säure und dem Schwefelwasserstoff sind 6 At. Schwefelwasserstoff zersetzt worden auf die Weise, dass 3 At. ihren Wasserstoff zur Bildung

von Wasser abgegeben haben, und dass die 3 anderen Atome ihren Wasserstoff mit Stickstoff vereinigten, so dass für jedes gebildete Toluidinatom 6 Atome Schwefel ausgefällt werden.

Toluidinsalze. Die Salze dieser Basis haben eine ebenso ausgezeichnete Neigung zu krystallisiren, wie die Anilinsalze. Sie sind farblos und röthen Lackmuspapier. Im feuchten Zustande werden sie in der Luft rasch rosenroth. Eine Lösung des Toluidins in Alkohol erstarrt gewöhnlich zu einer krystallinischen Masse, wenn man eine Säure hineintropft. Aus der Lösung der Salze in Wasser wird das Toluidin durch Alkali in Gestalt eines krystallinischen Coagulums gefällt.

Toluidin-Chlorammonium, tol Am Gl, schiefst aus einer concentrirten Lösung in farblosen Schuppen an, welche in der Luft rasch gelb werden. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber schwer löslich in Aether. Es lässt sich sublimiren und ist wasserfrei.

Toluidinammonium-Platinchlorid, tol Am Gl + Pt Gl^2, schlägt sich beim Vermischen beider Salze in Gestalt eines Breies von orangegelben Krystallflittern nieder. Es ist ziemlich auflöslich in Wasser und in Alkohol, und muss daher mit einem Gemenge von Alkohol und Aether ausgewaschen werden.

Platinchlorid-Toluidinammoniak schlägt sich aus einer völlig neutralen Lösung von Platinchlorid in Alkohol nieder, wenn man sie mit einer Lösung von Toluidin in Alkohol vermischt. Es bildet ein orangegelbes krystallinisches Pulver.

Palladiumchlorür-Toluidinammoniak bildet sich auf ähnliche Weise, und ist ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag.

Schwefelsaures Toluidinammoniumoxyd, tol $\dot{A}m\dddot{S}$. Aus einer Lösung des Toluidins in Aether fällt Schwefelsäure ein blendend weifses, krystallinisches Salz, welches sich schwierig in Alkohol aber leicht in Wasser auflöst.

Zweifach-oxalsaures Toluidinammoniumoxyd, tol $\dot{A}m\,\ddot{G} + \dot{H}\ddot{G} + \dot{H}$, schlägt sich nieder, wenn man eine Lösung von Toluidin in Alkohol mit Oxalsäure im Ueberschuss vermischt, feine Nadeln bildend, welche sich schwierig in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol auflösen, aber leichter, wenn diese siedend sind. In Aether ist es fast unauflöslich. Es schmeckt sauer, salzig und brennend.

Chromsäure giebt in einer Toluidinauflösung einen Nieder-

schlag von rothbrauner Farbe, welcher ein Toluidinsalz zu sein scheint.

Aus *Kupferoxydsalzen* scheidet die Auflösung des Toluidins krystallinische grüne Niederschläge ab, welche Verbindungen von dem Kupfersalze mit Toluidinammoniak sind.

Salpetersaures Silberoxyd giebt eine ähnliche Verbindung, welche weifs und krystallinisch niederfällt.

Verwandlungen des Toluidins. 1. Durch *Brom.* Das Toluidin erhitzt sich mit Brom und entwickelt Bromwasserstoffsäure, der Rückstand giebt beim Erhitzen ein Sublimat von weifsen Nadeln, welche Brom enthalten. Sie sind nicht basisch, unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol und in Aether.

2. Durch *Salpetersäure.* Die Salpetersäure zersetzt es mit heftiger Entwickelung von Stickoxydgas. Aus der Lösung fällt Wasser gelbe Flocken, welche in ihrem Verhalten der Pikrinsalpetersäure ähnlich, aber nicht genauer studirt sind.

3. Durch *Kalium.* Die Dämpfe von Toluidin bringen, wenn man sie über schmelzendes Kalium leitet, ein Feuer-Phänomen hervor, wobei Cyankalium gebildet wird.

Naphtalidin.

Dieser basische Körper wurde 1842 von Zinin entdeckt, er war der erste von denen, die durch Verwandlung der salpetrigen Säure in Ammoniak hervorgebracht werden. Er wird durch Behandlung eines Verwandlungsproducts vom Naphtalin mit Schwefelwasserstoff erhalten, daher ist sein Name von dem des Naphtalins abgeleitet worden. Zinin nannte ihn *Naphtalidam*, durch Hinzufügung der ersten Sylbe von Ammoniak.

Das Material zu seiner Bereitung ist ein krystallisirter Körper, welcher sich bildet, wenn man Naphtalin einige Minuten lang mit Salpetersäure kocht; er ist von Laurent entdeckt und von ihm Nitronaphtalase genannt worden. Es ist eine neutrale Verbindung von salpetriger Säure mit einem organischen Oxyd $= C^{20}H^{14}O + \dddot{N}$, welche bei den Verwandlungsproducten des Naphtalins beschrieben werden soll.

Dieser Körper wird in warmem Alkohol aufgelöst und die Lösung warm erhalten, während man Schwefelwasserstoff hin-

einleitet. Er wird dadurch sehr leicht zersetzt, und zwar in der Art, wie bei der vorhergehenden Base näher entwickelt wurde. Hat die Zersetzung richtig stattgefunden, so wird die Flüssigkeit von dem ausgefällten Schwefel abfiltrirt und der gröfste Theil vom Alkohol abdestillirt, wobei sich ein schmutzig grüner, flüssiger Körper absetzt, welcher beim Erkalten krystallisirt und welcher hauptsächlich Naphtalidin enthält. Er kann auch erhalten werden, wenn man der Lösung in Alkohol Ammoniak zusetzt, wodurch mehr von dem salpetrigsauren Oxyd aufgelöst wird, und diese Lösung dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis sie eine schmutzig grüne Farbe erhalten hat. Aber bei der Destillation setzt sich viel Schwefel ab, wodurch das Sieden stofsend wird, so dass von Zeit zu Zeit derselbe abfiltrirt werden muss, und es dauert dann doch nicht lange, so findet bei weiter fortgesetzter Destillation dasselbe wieder statt. Es ist daher besser, der Lösung, welche Ammoniumsulfhydrat und Schwefelwasserstoff-Naphtalidin enthält, Schwefelsäure zuzusetzen, wodurch zuerst, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, Schwefel und schwefelsaures Ammoniumoxyd niedergeschlagen werden, worauf, wenn noch mehr Schwefelsäure hinzukommt, alles zu einer Krystallmasse von schwefelsaurem Naphtalidin erstarrt, welches sowohl in Wasser als auch in Alkohol ziemlich schwer löslich ist.

Das Naphtalidinsalz wird durch einige Umkrystallisirungen aus siedendem Spiritus gereinigt, dann in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Ammoniak versetzt, wodurch sogleich ein wenig Naphtalidin niedergeschlagen wird, was wieder verschwindet, worauf sich die Flüssigkeit mit feinen, weifsen platten Nadeln füllt, welche reines Naphtalidin sind. Man nimmt sie auf ein Filtrum und wäscht sie mit kaltem Wasser ab.

Es besitzt einen eigenthümlichen, starken und unangenehmen Geruch und einen beifsenden, bitteren Geschmack. Es schmilzt bei + 50°, siedet über + 300° und destillirt unverändert über in Gestalt eines öläbnlichen Liquidums, welches eine schwach gelbliche Farbe hat und sich lange Zeit flüssig erhält. In offener Luft lässt es sich entzünden, brennt mit einer gelben, rufsenden Flamme und lässt viele Kohle zurück. Ein Tropfen davon bleibt auf einem Uhrglase lange Zeit flüssig, aber er erstarrt, wenn man ihn berührt, zu einer gelblichen, krystallinischen Masse. Diese gelbe Farbe gehört ihm nicht an,

sondern sie rührt von der Einwirkung der Luft her, wodurch es zuletzt violett wird. Diese Einwirkung ist insbesondere bemerkbar, so lange es flüssig ist, und es muss in wohl verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden, so dass sich die Luft nicht darin umwechseln kann. Es sublimirt sich in einem Glase zuweilen theilweise in langen Blättern.

Es ist fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Spiritus und in Aether. Wasser schlägt es aus der Lösung in Spiritus nieder. Es ist eine schwache Basis, die nicht auf Lackmuspapier reagirt, und welche aus ihren Salzen durch Ammoniak niedergeschlagen wird.

Das Naphtalidin besteht nach Zinin's Analyse aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	20	83,943	Ammoniak	11,783
Wasserstoff . .	18	6,276	Paarling	88,217
Stickstoff . . .	2	9,781		

Atomgewicht = 1789,78 . $NH^3 + C^{20}H^{12} = nal\,Ak$. Seine Bildung erklärt sich wie die der vorhergehenden Basis: Die salpetrige Säure wird durch den Schwefelwasserstoff in Ammoniak verwandelt, 1 Aequiv. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff im Oxyd verbinden sich zu Wasser, und das übrigbleibende $C^{20}H^{12}$ vereinigt sich als Paarling mit dem Ammoniak.

Naphtalidinsalze. Sie haben viele Neigung zu krystallisiren, riechen und schmecken nach der freien Base, sind sehr empfindlich gegen den Einfluss der Luft und färben sich dadurch roth.

Naphtalidin-Chlorammonium, *nal* Am Cl, krystallisirt aus Wasser in feinen, asbestähnlichen Nadeln, und aus Alkohol in feinen glänzenden Schuppen, die sich bei + 200° in Gestalt einer weifsen, wolleähnlichen Masse sublimiren. Das Salz ist wasserfrei.

Naphtalidinammonium-Quecksilberchlorid fällt als ein Doppelsalz in Gestalt einer käsigen Masse nieder, die sich in siedendem Alkohol auflöst und beim Erkalten krystallinisch wieder absetzt.

Naphtalidinammonium-Platinchlorid, *nal* Am Cl + Pt Cl^2, schlägt sich beim Vermischen beider Salze als ein bräunliches, grüngelbes, krystallinisches Pulver nieder, welches nach dem Auflösen in siedendem Wasser beim Erkalten wieder anschiefst. Es ist wenig löslich in Alkohol und in Aether.

Schwefelsaures Naphtalidinammoniumoxyd, nal $\dot{A}m\ddot{S}$. Das

Naphtalidin löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer klaren Flüssigkeit auf, welche selbst bei 0° keine Krystalle abscheidet. Sie ist aller Wahrscheinlichkeit nach die Verbindung der Schwefelsäure mit der Base, ohne dass sich darin das Ammoniak in Ammoniumoxyd verwandelt hat. Wird Wasser zugesetzt, so scheidet sich das Ammoniumoxydsalz ab, welches die Flüssigkeit mit weifsen schuppigen Krystallen anfüllt. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man die Base in siedender verdünnter Schwefelsäure auflöst, worauf es dann beim Erkalten auf ähnliche Weise in Schuppen anschiefst. Es besitzt den Geruch und Geschmack der Base in hohem Grade, röthet Lackmus, löst sich schwierig in kaltem Wasser und in kaltem Spiritus. Von siedendem Spiritus wird es langsam aufgelöst, aber in der Menge, dass die Flüssigkeit beim Erkalten erstarrt. Bei + 100° zerfällt das Salz zu Mehl. Beim Erhitzen in einer Retorte wird es zersetzt mit Entwickelung von schwefliger Säure, während Wasser mit ein wenig von der Base überdestillirt, und Kohle zurückbleibt. In trockener Form kann das Salz unverändert aufbewahrt werden, aber die Lösung davon färbt sich roth. Die Haut wird dadurch erst roth und dann braun gefärbt.

Pyrophosphorsaures Naphtalidinammoniumoxyd ist äufserst schwer löslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol, und es schlägt sich beim Vermischen der Alkohollösungen als weifses Pulver nieder.

Phosphorsaures Naphtalidinammoniumoxyd krystallisirt aus Alkohol, worin es kalt schwer auflöslich ist, in Nadeln aus. Aus einer im Sieden gesättigten Lösung in Wasser schiefst es in glänzenden Schuppen an. Von der Luft wird es leichter wie das vorhergehende Salz geröthet.

Mit *Salpetersäure* kann man, wenn sie sehr verdünnt mit der Base gesättigt wird, ein Salz in kleinen, glänzenden Schuppen erhalten.

Oxalsaures Naphtalidinammoniumoxyd krystallisirt mit zweierlei Wassergehalten. Das eine enthält 3 At. Wasser und schiefst in warzenähnlichen Massen an. Das andere enthält 1 At. Wasser und krystallisirt in dünnen, schmalen, silberglänzenden Blättern. Das Salz löst sich in Alkohol und in Wasser. Bei der trockenen Destillation giebt das Salz mit 3 At. Wasser ein braungelbes Pulver, welches unlöslich ist in Wasser, aber auflöslich in Alkohol, woraus es sich unverändert wieder abscheidet.

Verwandlungen des Naphtalidins. 1. Durch *Chlor.* Das Chlor verwandelt einen Theil des Naphtalidins in Naphtalidin-Chlorammonium, und einen anderen Theil, welcher den Wasserstoff zur Bildung von Ammonium abgiebt, in einen harzähnlichen Körper.

2. Durch *Salpetersäure.* Die Naphtalidinsalze werden, wenn man sie mit Salpetersäure vermischt, roth. Wird das Naphtalidin mit starker Salpetersäure übergossen, so verwandelt es sich in ein braunes Pulver, von dem sich ein Theil in der Säure auflöst. Beim Verdunsten setzt die Lösung dasselbe Pulver ab, aber gemengt mit grünglänzenden Schuppen.

Naphtidin.

Diese Basis wurde 1844 von Zinin entdeckt, welcher ihr den wenig geeigneten Namen *Seminaphtalidam* gab. Sie entsteht, gleich wie die vorhergehende Base, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Verbindung von salpetriger Säure mit einem organischen Oxyd, das salpetrigsaure Naphtalesoxyd (Laurent's Nitronaphtalèse), welches ebenfalls als Verwandlungsproduct vom Naphtalin erhalten wird, wenn man Naphtalin mit Salpetersäure kocht, bis es sich völlig in der Säure aufgelöst hat, worauf das beabsichtigte Verwandlungsproduct beim Erkalten aus der Säure anschiefst. Es besteht aus $C^{10}H^{6}O + \ddot{N}$. Um nun daraus das Naphtidin zu bereiten, sättigt man wasserfreien Alkohol mit trockenem Ammoniakgas, und setzt salpetrigsaures Naphtalesoxyd hinzu, von dem sich nur ein Theil mit rosenrother Farbe auflöst, der gröfste Theil aber unaufgelöst bleibt. Darauf wird trockenes Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit geleitet, wodurch allmälig eine völlige Auflösung geschieht und die Flüssigkeit eine gelblich rothbraune Farbe annimmt, die beim völligen Sättigen in grünlich Braungelb übergeht. Die Lösung wird bis zum Sieden erhitzt, wobei sich sehr viel Schwefel niederschlägt, der leicht ein stofsendes Sieden veranlasst, so dass man sich dann derselben Hülfsmittel bedient, welche bei der Bereitung des Naphtalidins angeführt wurden. Sobald sich dann beim fortgesetzten Sieden kein Schwefel mehr abscheidet, vermischt man die klare Flüssigkeit mit Wasser und erhält sie hierauf noch einige Augenblicke im raschen Sieden, worauf man sie siedend heifs filtrirt und

erkalten lässt. Dabei schiefst eine reichliche Menge von langen, dünnen, kupferrothen, glänzenden Nadeln an.

Während des Aufkochens mit Wasser setzt sich eine fast schwarze, pechähnliche Masse ab, welche zähe und weich ist, so lange sie noch heifs ist. Diese enthält noch Naphtidin, und dieses muss mit neuem Wasser ausgekocht werden, so lange aus diesem beim Erkalten noch etwas anschiefst.

Die erhaltenen Krystalle werden gesammelt, in siedendem Wasser wieder aufgelöst und die Lösung in eine Flasche filtrirt, welche davon ganz angefüllt und dann verschlossen wird. Dann schiefst daraus das Naphtidin rein an.

Es bildet nadelförmige Krystalle von gelber, in's Kupferrothe spielender Farbe und fast metallischem Glanz. In trockener Form erleidet es keine Veränderung durch die Luft, selbst bei $+100^{0}$. Bei $+160^{0}$ schmilzt es zu einem gelbbraunen Liquidum, wobei sich ein geringer Theil nahe über dem Geschmolzenen sublimirt. Ueber $+200^{0}$ kommt es in's Sieden, ein Theil destillirt dann über, aber ein anderer Theil wird zerstört mit Zurücklassung von viel Kohle. Das überdestillirte, so wie auch das vielleicht in den Retortenhals sublimirte, ist durch brenzliche Producte von dem zerstörten Theil verunreinigt und braun. In offener Luft kann es enzündet werden und es brennt dann mit einer sehr rufsenden Flamme, einen naphtalinartigen, nicht unangenehmen Geruch verbreitend. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber es wird von siedendem in viel gröfserer Menge aufgelöst. Die Lösung ist bräunlich rothgelb. In Alkohol und in Aether ist es viel leichter löslich, und diese Lösungen haben eine noch tiefere Farbe. Diese Lösungen müssen sorgfältig gegen die Luft geschützt werden, weil sie sich darin verändern.

Das Naphtidin besteht nach Zinin's Analyse aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	10	75,981	Ammoniak	21,494
Wasserstoff . .	10	6,312	Paarling	78,506
Stickstoff . . .	2	17,707		

Atomgewicht $=$ 988,66 . $NH^3 + C^{10}H^4 = nd$ Ak. Es entsteht aus $C^{10}H^6O + \ddot{N}$ dadurch, dass sich die salpetrige Säure in Ammoniak verwandelt, und dass aus dem Oxyd 1 Aequiv. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff in Gestalt von Wasser aus-

treten, worauf der Rest davon $= C^{10}H^4$ der Paarling für das Ammoniak wird.

Naphtidinsalze. Das Naphtidin ist eine nur schwache Basis. Es bildet mit Säuren Salze, welche wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol auf die Weise leicht bereitet werden können, dass man die Base in Alkohol löst und die Säure hineintropft, welche nicht concentrirt zu sein braucht. Das Salz schlägt sich dann in feinen Krystallen nieder. Setzt man die Säure auf einmal hinzu, so erstarrt die Masse zu einem Brei. Es ist immer am besten, ein wenig von der Base unausgefällt zu lassen, welche dann mit Alkohol leicht aus dem Salze ausgezogen werden kann. Das Salz wird im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, um den Einfluss der Luft während des noch feuchten Zustandes zu vermeiden. Man kann es dann ohne Gefahr in der Luft bei $+ 100^0$ trocknen. Aus den Lösungen dieser Salze in Wasser wird das Naphtidin durch Alkalien in Gestalt eines röthlichen, krystallinischen Pulvers niedergeschlagen, welches von feinen Nadeln ausgemacht wird.

Naphtidin-Chlorammonium, nd Am Ɠl, auf die angegebene Weise bereitet, bildet glänzende, farblose Schuppen, wodurch die Flüssigkeit zuletzt ganz breiförmig wird. Es enthält kein Wasser, ist schwer löslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol, und wenig löslich in Aether. Seine Lösungen werden rasch braun in der Luft. In trockener Form kann es unverändert aufbewahrt werden. Bei der Sublimation wird es zerstört.

Naphtidinammonium-Quecksilberchlorid wird durch Vermischen der Salze erhalten, ist leicht löslich und schiefst nach der Concentrirung in ziemlich grofsen, silberglänzenden Blättern an.

Naphtidinammonium-Platinchlorid, nd Am Ɠl $+$ Pt Ɠl^2, schlägt sich beim Vermischen der Salze in Gestalt eines braungelben Pulvers nieder, welches sich wenig in Wasser auflöst, und welches 34,579 Proc. Platin enthält.

Mit *Cyanwasserstoffsäure* geht das Naphtidin keine Verbindung ein. Die Säure löst nicht mehr als Wasser allein auf, und aus einer warmen Lösung schiefst nur freies Naphtidin an.

Naphtidin-Rhodanammonium wird erhalten, wenn man Naphtidin in gelinder Wärme in Rhodanwasserstoffsäure auf-

löst, und es schiefst dann unter oder nach dem Erkalten in glänzenden Blättern an.

Schwefelsaures Naphtidinammoniumoxyd, *nd* $\dot{A}m\dddot{S}$, bereitet auf die angegebene Weise, ist nach dem Trocknen ein weifses Krystallmehl, welches sich schwer sowohl in Wasser als auch in Alkohol auflöst. Aber bei dieser Lösung wird ein Theil von der Base frei abgeschieden, so dass die Flüssigkeit einen Ueberschuss an Säure bekommt.

Salpetersäure hat nicht mit Naphtidin vereinigt werden können, ohne dasselbe zu verändern.

Phosphorsaures Naphtidinammoniumoxyd fällt in weifsen Schuppen nieder, welche sich schwer in Wasser und in Alkohol auflösen, aber das Salz wird aus diesen Lösungen unverändert wieder erhalten.

Oxalsaures Naphtidinammoniumoxyd bildet ein weifses Krystallpulver. Nach dem Bereiten in einer warmen Alkohollösung setzt es sich beim Erkalten in weifsen, glänzenden Schuppen ab.

Tartrylsaures Naphtidinammoniumoxyd schiefst in strahlenförmig gruppirten feinen Nadeln an. Es ist in Alkohol und in Wasser leicht löslich, aber schwer löslich in Aether.

Verwandlungen des Naphtidins. 1. In der *Luft.* Durch den Einfluss der Luft auf das Naphtidin oder auf seine Salze in feuchtem Zustande wird ein brauner Körper gebildet, welcher nicht genauer untersucht worden ist. Er kann basisch sein.

2. Durch *Chlor* wird, dem Ansehen nach, derselbe braune Körper gebildet. Er ist pulverförmig und in Alkohol mit carminrother Farbe auflöslich, woraus er sich beim Verdunsten unverändert wieder absetzt.

3. *Salpetersäure,* so wie auch *chlorsaures Kali* veranlassen die Bildung eines ähnlich beschaffenen, braunen pulverförmigen Körpers.

Furfurin.

Diese Basis wurde 1845 von Fownes entdeckt, welcher den Namen von Furfur, Kleie, ableitete, weil sie durch Vereinigung von Ammoniak mit einem flüchtigen Oele, dem Kleienöle, hervorgebracht wird, welches erhalten wird, wenn man Mehl

oder Kleie mit Schwefelsäure, welche mit ihrer doppelten Gewichtsmenge Wassers verdünnt worden ist, destillirt. Um dieses Oel zu erhalten, vermischte Fownes 2 Pfund Hafermehl, 2 Pfd. Wasser und 1 Pfd. Schwefelsäure in einer Destillirblase, erhitzte dann unter Umrühren, bis die Masse durch Auflösung der Stärke dünnflüssig geworden war, setzte nun den Helm auf und destillirte, bis sich schweflige Säure zu entwickeln anfing. Darauf wurde 1 Pfd. Wasser hinzugefügt und die Destillation fortgesetzt, bis von Neuem das Uebergehende stark nach schwefliger Säure roch. Was nun übergegangen war, wurde mit Kalkhydrat neutralisirt, um schweflige Säure und Formylsäure zu sättigen, und dann der Destillation unterworfen, wobei mit dem Wasser eine geringe Portion von einem schweren gelben Oel überging. Das Nähere über dieses Oel soll beim Hafer, Avena sativa, angeführt werden.

Dieses Oel ist ziemlich leicht löslich in Wasser und besteht aus $C^{15}H^{12}O^{6}$. Wird es mit seiner 5- bis 6fachen Gewichtsmenge starken Ammoniaks übergossen, so vereinigt es sich damit allmälig zu einer in Wasser unlöslichen, gelbweifsen Masse, welche aus $C^{15}H^{12}N^{2}O^{3} = \dot{N}H^{4} + C^{15}H^{4}O^{2}$ oder $NH^{2} + C^{15}H^{8}O^{3}$ besteht, wobei 3 At. Wasser davon abgeschieden wurden, welche darin entweder schon vorher existirten oder aus Wasserstoff und Sauerstoff neu gebildet wurden. Diese Verbindung löst sich in Alkohol so wie auch in Aether auf, und sie kann daraus in Büscheln von kurzen Nadeln angeschossen erhalten werden. Wird das freie Oel in Wasser bis zur Sättigung aufgelöst, kaustisches Ammoniak hinzugesetzt, und die Flasche verschlossen, so schiefst die Verbindung daraus in dem Mafse, als sie sich bildet, an, und giebt dann gröfsere und farblose Krystalle. Aber dessen ungeachtet ist dieser Körper noch keine Basis. Kocht man sie mit Wasser oder mit Alkohol, so geht Ammoniak weg und das Kleienöl mit seinen ursprünglichen Eigenschaften und Zusammensetzung wird wieder hergestellt, indem die 3 At. Wasser wieder aufgenommen werden. Durch Säuren geschieht diese Zersetzung augenblicklich Alle Umstände deuten also darauf hin, dass die sogenannte gepaarte Verbindungsart darin noch nicht entstanden ist.

Aber diese entsteht durch Behandeln mit Kalihydrat, durch dessen Einfluss der Körper aufhört, entweder eine Ammoniumoxyd-Verbindung oder Amid zu sein, und indem die Bestandtheile

nach einer anderen Ordnung umgesetzt werden, ohne dass etwas weggeht oder hinzukommt, geht er in ein gepaartes Ammoniak über. Dieser Umstand verdient grofse Aufmerksamkeit. Wird die vorher zersetzbare Verbindung in einer sehr verdünnten, siedenden Lauge von Kalihydrat aufgelöst und die Lösung 10 bis 15 Minuten lang gekocht, so entwickelt sich daraus kein Ammoniak, und aus der erkaltenden Flüssigkeit schiefst das Pflanzenalkali Furfurin an. Man kann viel mehr von der Ammoniak-Verbindung hinzusetzen, als die Lauge aufzulösen vermag, das Ungelöste schmilzt auf dem Boden und erstarrt beim Erkalten zu einem Kuchen von Furfurin. Zur Bildung desselben ist es also nicht erforderlich, dass sich die Verbindung in der Lauge auflöst, die blofse Berührung der Masse damit ist hinreichend, um sie in Furfurin umzusetzen. Nach dem Erkalten, wenn sich das Aufgelöste abgesetzt hat, wird das Furfurin durch Waschen wohl von Kali befreit und in einer siedenden verdünnten Lösung von Oxalsäure, welche diese Säure im grofsen Ueberschuss enthält, aufgelöst. Wird dann die Lösung siedend heifs filtrirt, so setzt sie beim Erkalten zweifach-oxalsaures Furfurin in gefärbten Krystallen ab. Diese werden in siedendem Wasser aufgelöst, die Lösung mit einer durch Salzsäure gereinigten Knochenkohle vermischt, welche die Farbe wegnimmt, und dann noch siedend filtrirt, worauf sie farblose Krystalle von saurem oxalsauren Furfurin giebt. Diese werden in ihrer 90- bis 100fachen Menge oder in noch mehr siedendem Wasser aufgelöst, die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, und siedend filtrirt, wenn dieses erforderlich ist, worauf sie das Furfurin in farblosen Krystallen absetzt, welche man sammelt und gut mit kaltem Wasser abwäscht, bis eine kleine Probe von der Base auf Platinblech ohne Rückstand verbrennt, ein Beweis, dass kein Kali mehr darin enthalten ist.

Das Furfurin hat keinen Geruch und wenig Geschmack. Bei $+100^0$ schmilzt es zu einem farblosen, öligen Liquidum, welches nach dem Erkalten weich bleibt, wie ein Harz, aber nachher erhärtet und dabei krystallinisch wird. Beim starken Erhitzen in der Luft entzündet es sich und verbrennt mit rufsender, röthlicher Flamme, mit Zurücklassung von wenig Kohle. In der Luft ist es unveränderlich. Auf Pflanzenfarben reagirt es stark alkalisch. Es löst sich in 135 Thln. siedenden Was-

sers und schiefst daraus beim Erkalten in langen Nadeln vollkommen an, höchst ähnlich dem Thein. Die Mutterlauge enthält dann wenig oder nichts mehr zurück. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich und es schiefst bei deren freiwilliger Verdunstung in schönen seideglänzenden Krystallen an. Mit Säuren vereinigt es sich zu neutralen Salzen. Durch Alkalien, selbst durch Ammoniak, wird es daraus niedergeschlagen. Wird es aber mit einer Lösung von Salmiak gekocht, so wird Ammoniak mit den Wasserdämpfen ausgetrieben, während Furfurin die Stelle desselben einnimmt. Das Furfurin fällt nicht die Salze von Eisenoxydul, Kupferoxyd oder Silberoxyd. Eine Lösung von Furfurin wird nicht durch Galläpfelinfusion gefällt.

Das Furfurin besteht nach Fownes' Analyse aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	30	67,202		
Wasserstoff . .	24	4,466	Ammoniak	5,96
Stickstoff . . .	4	10,441	Paarling	94,04
Sauerstoff . . .	6	17,891		

Atomgewicht = 3353,48 . $NH^3 + C^{30}H^{18}N^2O^6 =$ *fur* Ak.

Vergleicht man nun die Zusammensetzung des Furfurins mit der der vorhin angeführten Ammoniakverbindung, so zeigt es sich, dass das Furfurin genau die doppelte Anzahl von einfachen Atomen enthält, so dass sich aus 2 Atomen $C^{15}H^{12}N^2O^3$ ein Atom Furfurin gebildet hat, und dass, wenn in diesen beiden Atomen vorher entweder 2 At. Ammoniumoxyd oder 2 At. Amid enthalten sind, sich nur aus dem einen davon Ammoniak gebildet hat, während das andere zu dem Paarling verwendet worden ist.

Die *Furfurinsalze* haben einen sehr bitteren Geschmack, der aber weniger bitter ist, als der von Chininsalzen. Sie werden nicht beim Aufbewahren in Berührung mit Luft zersetzt.

Furfurin-Chlorammonium, *fur* Am Gl, wird erhalten, wenn man verdünnte Salzsäure mit der Base sättigt und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. Es schiefst in Büscheln von seideglänzenden Nadeln an, welche 2 At. Krystallwasser enthalten. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht löslich darin, wenn es freie Salzsäure enthält.

Furfurinammonium-Platinchlorid, *fur* Am Gl + Pt Gl² bildet sich, wenn man das vorhergehende Salz mit Platinchlorid ver-

mischt, wobei es einen hellgelben, krystallinischen, in kaltem Wasser fast unauflöslichen Niederschlag bildet. Es schmilzt beim Erhitzen und bläht sich bei der Zersetzung ungewöhnlich stark auf, wobei es ammoniakalisch riecht.

Das *Doppelsalz mit Quecksilberchlorid* schlägt sich mit weifser Farbe nieder, wenn man beide Salze vermischt.

Salpetersaures Furfurinammoniumoxyd, $\mathit{fur}\,\dot{A}m\,\dddot{\bar{N}}$, schiefst in harten, farblosen, durchsichtigen, höchst glänzenden Krystallen an, welche Krystallwasser enthalten, was sie in der Luft durch Verwittern verlieren, so dass das Salz wasserfrei übrig bleibt. Es ist leicht löslich in reinem Wasser, schwieriger löslich in einem Wasser, welches Salpetersäure enthält.

Oxalsaures Furfurinammoniumoxyd. Das *neutrale* ist leicht löslich und krystallisirt in Büscheln von Nadeln. Das *zweifach-oxalsaure* ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber es löst sich in siedendem, und schiefst daraus in dünnen, durchsichtigen Tafeln an, welche sich nicht in der Luft verändern. Es reagirt stark sauer und besteht aus 1 At. von dem neutralen Salze und 1 At. $\dot{\bar{H}}\,\dddot{\mathrm{C}}$, ohne Krystallwasser.

Acetylsaures Furfurinammoniumoxyd ist so leicht auflöslich, dass man es nur schwierig in Krystallen erhält.

Die *Verwandlungen des Furfurins* sind noch nicht untersucht.

P i k r a m i n.

Diese Basis wurde 1844 von Laurent und 1845 von Fownes entdeckt, welche sie auf verschiedenen Wegen durch Behandlung des Bittermandelöls mit Ammoniak erhielten. Laurent nannte sie *Amarin*, von amarus, bitter, um dadurch an die Entstehung aus bitteren Mandeln zu erinnern. Aber dieser Name, welcher eine fast allen Pflanzenalkalien gemeinschaftliche Eigenschaft andeutet, nämlich bitter zu schmecken, kann deshalb nicht gut geheifsen werden. Fownes nannte sie *Benzolin*, welcher Name ebenfalls nicht zweckmäfsig ist, da sie in Betreff ihrer Herkunft in keiner Beziehung zur Benzoë oder deren Säure steht. Der Name Pikramin ist zusammengesetzt aus den ersten Buchstaben von πικρός, bitter, und ἀμύγδαλος, Mandel, um an den Ursprung aus Bittermandelöl zu erinnern.

Das Bittermandelöl verhält sich zum Ammoniak ungefähr

so, wie das Kleienöl. Man giefst kaustisches Ammoniak auf Bittermandelöl und lässt es damit in einer verschlossenen Flasche stehen. Ihre wechselseitige Einwirkung geschieht jedoch langsamer. Das Oel verwandelt sich in einen krystallisirten Körper, welchen Laurent Hydrobenzamid genannt hat. Das Bittermandelöl besteht aus $C^{14}H^{12}O^{2}$. Drei Atome davon vereinigen sich mit 2 Aequiv. Ammoniak, aber aller Sauerstoff in dem Oel, d. h. die 6 At., vereinigt sich mit 12 At. Wasserstoff aus dem Oel zu 6 At. Wasser, so dass die Verbindung aus $C^{42}H^{36}N^{4}$ besteht. Diese Verbindung wird nicht so leicht zersetzt, wie die des Kleienöls; kocht man sie aber mit einer verdünnten Säure, so bildet sich ein Ammoniumoxydsalz und das Bittermandelöl wird wieder hergestellt und destillirt über. Kocht man dagegen das sogenannte Hydrobenzamid mit einer verdünnten Kalilauge, so findet dieselbe Einwirkung statt, wie wir sie beim Furfurin kennen gelernt haben. Dazu ist jedoch ein anhaltendes Kochen erforderlich, welches mehrere Stunden lang fortgesetzt werden muss, ehe sich das Hydrobenzamid in Pikramin verwandelt hat. Das Hydrobenzamid löst sich nicht in der Kalilauge auf, und einige braune Flocken, welche sich während des Kochens in der Flüssigkeit bilden, scheinen Producte des Einflusses der Luft auf die geringe Quantität zu sein, welche die Lauge aufgenommen hatte. Die Masse liegt dann geschmolzen auf dem Boden und bildet nach dem Erkalten einen sehr harten Kuchen. Dieser Kuchen besteht nun aus Pikramin, welches durch Auflösen in Säuren, Entfärben durch Thierkohle, Krystallisiren des Salzes und Fällen aus der Auflösung in siedendem Wasser durch Alkali rein erhalten werden kann.

Das Pikramin krystallisirt aus seiner Lösung in siedendem Alkohol in farblosen, glänzenden, durchsichtigen Prismen. Es wird in trockener Form beim Reiben stark elektrisch. Streicht man ein wenig Pulver davon auf Papier mit einem Spatel, so breitet es sich über das ganze Papier aus. Es schmilzt bei $+ 100^{0}$ und es erstarrt dann glasähnlich durchsichtig, ohne krystallinisch zu werden. Es lässt sich überdestilliren, ohne besonderen Rückstand, aber das Destillat ist nicht mehr Pikramin. Es ist wenig oder nicht löslich in Wasser, aber dagegen löst es sich leicht in Alkohol und in Aether, durch deren Verdunstung es krystallisirt erhalten wird. Die Lösung reagirt al-

kalisch. Aus seiner Lösung in Säuren wird das Pikramin durch Ammoniak als ein weifses Coagulum niedergeschlagen.

Es besteht nach den übereinstimmenden Analysen von Laurent und Fownes aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	42	84 590	Ammoniak	5,694
Wasserstoff . .	36	6,023	Paarling	94,306
Stickstoff . . .	4	9,387		

Atomgewicht $= 3729{,}8$. $NH^3 + C^{42}H^{30}N^2 =$ *pkr* Ak. Es hat also vollkommen dieselbe Zusammensetzung, wie der Körper, woraus es durch Kochen mit Kali gebildet wird, aber andere Eigenschaften, wie dieser.

Pikraminsalze. Diese sind im Allgemeinen, so weit wir sie kennen, sehr schwer löslich. Das acetylsaure ist von diesen das einzige leicht auflösliche.

Pikramin-Chlorammonium, pkr Am Ɛl, ist sehr schwer löslich selbst in siedendem Wasser, aber es schiefst in farblosen, glänzenden Nadeln an, welche im luftleeren Raume über Schwefelsäure verwittern und zu Pulver zerfallen, wobei sie 1 At. Wasser verlieren. Das Salz enthält 1 At. Krystallwasser, welches bei $+ 100^0$ weggeht. Durch Sättigen des Pikramins mit Salzsäuregas wird, nach Laurent, ein öläbnlicher Körper gebildet, welcher gleich nach dem Erkalten so zähe ist, dass er in Fäden ausgezogen werden kann, aber er erhärtet nachher. Das Salz kann sublimirt werden. Es ist leicht löslich in Alkohol und in Aether.

Pikraminammonium-Platinchlorid, pkr Am Ɛl + Pt Ɛl², schlägt sich beim Vermischen der Salze in Wasser, in Gestalt eines gelben Pulvers nieder. Werden die Lösungen der Salze in Alkohol siedend heifs vermischt, so schiefst das Salz beim Erkalten in Gestalt einer körnigen Masse von kleinen Octaëdern an. Es enthält 19,544 Proc. Platin.

Schwefelsaures Pikraminammoniumoxyd, pkr $\dot{A}m\,\dddot{S}$, ist schwer auflöslich. Es krystallisirt aus einer warmen, etwas sauren Auflösung in schönen, farblosen Prismen, ähnlich denen der Oxalsäure.

Salpetersaures Pikraminammoniumoxyd ist eben so schwer auflöslich, und schiefst in kleinen, wenig glänzenden Krystallen an, die sich nicht in der Luft verändern.

Acetylsaures Pikraminammoniumoxyd trocknet zu einer gummiähnlichen, etwas klebenden Masse ein.

Verwandlungen des Pikramins. 1. Durch *Salzbilder.* Sowohl Chlor als auch Brom verwandeln das Pikramin einem Theil nach in ein Pikraminammoniumsalz, aber der Theil, von welchem der Wasserstoff zur Bildung von Ammonium genommen wird, verwandelt sich in einen harzähnlichen Körper.

2. Durch *Salpetersäure,* so wie auch durch ein Gemisch von *zweifach-chromsaurem Kali* und *Schwefelsäure* wird der Paarling des Pikramins in Benzoësäure verwandelt.

3. Durch *trockene Destillation* giebt das Pikramin Ammoniak, ein sehr flüchtiges Oel, welches wie Benzin riecht, und einen krystallinischen Körper, welcher am meisten beträgt. Der krystallinische Körper, durch Pressen zwischen Löschpapier von Oel befreit und in siedendem Alkohol aufgelöst, schiefst daraus beim Erkalten wieder an. Er hat keinen Geschmack, schmilzt leicht und erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch. Er kann in federartigen Krystallen sublimirt werden, welche der Benzoësäure ähnlich aussehen. Er ist unlöslich in Wasser, mag es rein oder mit Säure oder Alkali versetzt sein. Er ist schwer auflöslich in kaltem Alkohol, aber leichter löslich in siedendem. Fownes nennt ihn *Pyrobenzolin.* Wir wollen ihn *Pikrimid* nennen.

Dasselbe besteht nach Fownes' Analyse aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	42	85,16
Wasserstoff . .	32	5,39
Stickstoff . . .	4	9,45

Darin fehlt also 1 Aequiv. Wasserstoff, um Pikramid $= NH^2 + C^{42}H^{30}N^2$ zu sein. Weitere Untersuchungen werden ausweisen, ob dieses Aequivalent wirklich darin fehlt. Ist dem so, ist er $= NH + C^{42}H^{30}N^2$, so kommt ihm auch der obige Namen zu.

Lophin.

Diese Base wurde 1844 von Laurent entdeckt, welcher ihr auch diesen Namen gab. Sie wird ebenfalls aus dem beim Pikramin erwähnten Hydrobenzamid hervorgebracht, aber durch trockene Destillation. Man erhält sie auch durch Erhitzen verschiedener anderer Verwandlungsproducte vom Bittermandelöl,

aber das Hydrobenzamid giebt sie am leichtesten rein und am reichlichsten.

Das Hydrobenzamid wird vorsichtig in einem Destillationsgefäfse erhitzt, wobei ein wenig Ammoniak und ein riechendes Oel weggehen. Sobald diese überzugehen aufgehört haben, wird die Destillation unterbrochen. Man könnte dann allerdings auch die Vorlage wechseln und die Destillation fortsetzen, weil der Rückstand überdestillirt werden kann, aber besser ist es doch, die in der Retorte geschmolzene Masse auszugiefsen und sie erkalten zu lassen, wobei sie krystallinisch faserig wird. Sie ist ein Gemenge von Lophin und einem anderen Körper, welcher Amaron genannt worden ist, deren Scheidung mit Aether geschieht, worin sich das Amaron auflöst und das Lophin ungelöst zurückbleibt. Zu diesem Zweck muss die Masse vor der Behandlung mit Aether zum feinsten Pulver zerrieben und dieses so oft wiederholt mit Aether behandelt werden, als sich noch etwas darin auflöst. Das zurückbleibende Lophin macht den gröfsten Theil der Masse aus. Man löst es dann in einer siedenden Lösung von Kalihydrat in Alkohol auf, woraus es beim Erkalten wieder anschiefst. Darauf wird es durch Waschen mit Wasser von anhängendem Kali befreit.

Das Lophin krystallisirt beim langsamen Erkalten der Lösung in Büscheln von farblosen, seideglänzenden Nadeln, welche geruch- und geschmacklos sind. Es schmilzt bei + 260°, erstarrt beim Erkalten in Krystallen und bedeckt dabei seine Oberfläche mit einer Schicht von sublimirten Nadeln. Es kann unverändert überdestillirt werden, ist unlöslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, Terpenthinöl und Petroleum. Aus Alkohol setzt sich die darin aufgelöste geringe Quantität beim Erkalten in Nadeln wieder ab, aus Petroleum als Pulver, welches sich unter einem Mikroskope als gerade, platte, rhombische Prismen darstellt. Das beste Lösungsmittel dafür ist mit Kalihydrat versetzter Alkohol, womit es lange Zeit gekocht werden kann, ohne dass es sich verändert. Es reagirt nicht alkalisch auf Lackmuspapier.

Das Lophin besteht nach Laurent's Analyse aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . . .	46	86,005	Ammoniak	5,289
Wasserstoff . .	34	5,281	Paarling	94,711
Stickstoff . . .	4	8,714		

Atomgewicht = 4017,80 . $NH^3 + C^{46}H^{28}N^2 =$ *lo* Ak.

Die *Lophinsalze* zeichnen sich durch ihre fast völlige Unauflöslichkeit in Wasser und durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol aus. In siedendem Alkohol sind sie auflöslicher und sie schiefsen daraus beim Erkalten wieder an. Vermischt man eine im Sieden gesättigte Lösung von einem Lophinsalz in Alkohol mit ein wenig kaustischem Ammoniak, so schiefst daraus beim Erkalten das Lophin frei aus.

Lophin-Chlorammonium, lo Am Gl, wird durch Auflösen des Lophins in wenigem siedenden Alkohol, der mit Salzsäure vermischt worden ist, erhalten. Es setzt sich daraus beim Erkalten in runden Körnern an. Wendet man aber mehr Alkohol an, und vermischt die siedende Lösung mit siedendem Wasser, so dass sie gerade anfangen will, dadurch gefällt zu werden, so schiefst daraus das Salz beim Erkalten in glänzenden Krystallschuppen an, welche mit Wasser abgewaschen werden, worin das Salz unauflöslich ist.

Lophinammonium-Platinchlorid, lo Am Gl + $PtGl^2$, wird erhalten, wenn man die siedenden Lösungen beider Salze in Alkohol vermischt, wo es dann wenige Augenblicke nachher in blass orangegelben, langen, rhombischen Blättern daraus anschiefst, welche mit Alkohol ausgewaschen werden. Es enthält 18,69 Proc. Platin.

Schwefelsaures Lophinammoniumoxyd, lo $\dot{A}m\dddot{S}$, wird auf dieselbe Weise, wie das salzsaure Salz, erhalten. Es schiefst in glänzenden, länglichen Blättern an; aber man erhält ein Gemenge von einem sauren und einem neutralen Salze. Das Ammoniak in dem Lophin wird durch Sauerstoffsäuren in Ammoniumoxyd verwandelt, wie dies bei diesen Basen gewöhnlich ist. Wasser scheidet das Salz nicht vollständig aus der Lösung in Alkohol ab.

Salpetersaures Lophinammoniumoxyd wird erhalten, wenn man Lophin mit kalter Salpetersäure übergiefst, wodurch es sich in eine zähe Masse verwandelt, welche wasserhaltiges Salz ist. Nach dem Auflösen in siedendem Alkohol schiefst es beim Erkalten wieder an. Es krystallisirt in glanzlosen Schuppen, und enthält 2 At. Krystallwasser, welche beim anfangenden Schmelzen daraus ausgetrieben werden können.

Verwandlungen des Lophins. 1. Durch *Brom.* Es vereinigt sich mit Brom, ohne dass sich dabei Bromwasserstoffsäure

bildet, zu einem flüssigen Körper, der sich in Aether auflöst. Wird diese Lösung mit Alkohol vermischt und dann freiwillig verdunsten gelassen, so schiefst daraus die Verbindung in glänzenden, gelben, rectangulären Prismen an, welche beim Erhitzen Brom geben, in Wasser ihre Farbe verlieren und zu Pulver zerfallen.

2. Durch *Salpetersäure*. Kocht man das Lophin mit Salpetersäure, so verwandelt es sich in einen gelben, flüssigen Körper, welcher beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man zieht dann die Salpetersäure durch Kochen mit Alkohol aus, worauf er in Gestalt eines orangerothen, krystallinischen Pulvers zurückbleibt, welches Laurent *Nitrolophyle* genannt hat, und welches 3 oder 4 At. Wasser enthält. Beim Erhitzen geht das Wasser weg, darauf schmilzt es, und dann fängt es an sich zu sublimiren; aber bald darauf brennt es mit Deflagration ab, wobei viel Kohle zurückbleibt. Es ist fast unlöslich in siedendem Alkohol, welcher jedoch beim Erkalten einige wenige krystallinische Flocken davon absetzt. Von Kalihydrat wird es mit rothbrauner Farbe aufgelöst und durch Wasser mit brauner Farbe wieder niedergeschlagen, worauf es aber beim Waschen gelb wird. Das Wasser löst dabei eine Kali-Verbindung auf, die mit Säuren einen gelben Niederschlag giebt. Diese Fällungen scheinen unverändertes Nitrolophyle zu sein.

Es besteht nach Laurent's Analyse aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	46	60,564
Wasserstoff . .	28	3,062
Stickstoff . . .	10	15,342
Sauerstoff . . .	12	21,032

Atomgewicht = 5705,54 . $C^{46}H^{28}N^{4}O^{3} + 3\ddot{N}$. Es ist eine neutrale Verbindung von salpetriger Säure mit einem organischen Trioxyd, und es wird aus 1 At. Lophin und 3 At. Salpetersäure gebildet, welche 6 At. Sauerstoff verlieren, wodurch sie zu salpetriger Säure reducirt werden. Drei Atome Sauerstoff davon bilden mit dem Wasserstoff des Ammoniaks Wasser, und die drei übrigen vereinigen sich mit dem organischen Körper zu einem Trioxyd, welches mit der salpetrigen Säure zusammentritt.

Erhitzt man salpetersaures Lophinammoniumoxyd in einer Retorte, bis Stickoxydgas anfängt entwickelt zu werden, und

erhält es dann in dieser Temperatur, so lange die Entwickelung des Stickoxydgases fortdauert, so bleibt eine andere salpetrigsaure Verbindung zurück, welche nach Laurent's Analyse aus $C^{46}H^{36}N^2O + \ddot{N}$ bestehen soll, aber nicht weiter untersucht worden ist.

Rhodallin.

Der Körper, welcher dieses Pflanzenalkali ausmacht, wurde 1833 von Dumas und Pelouze beschrieben, aber ohne dass sie seine basischen Eigenschaften wahrnahmen, welche erst 1841 von Will und Varrentrapp dargelegt wurden. Er entsteht durch die Vereinigung des flüchtigen Senföls mit Ammoniak, welches sich damit ohne Veränderung der Zusammensetzung desselben verbindet, zu einem krystallisirten Körper, welcher diese Basis ist, aus welcher sich dann das Ammoniak nicht anders wieder abscheiden lässt, als durch die Zerstörung der Base. Will und Varrentrapp nannten sie *Thiosinammin*, zusammengesetzt aus den ersten Silben von θεῖον, Schwefel, Sinapis, Senf, und Ammoniak. Die Hinzufügung von *Thio* drückt den Gehalt an Schwefel in der Base aus. Das flüchtige Senföl war zu der Zeit, wo dieser Name gegeben wurde, zwar seiner empirischen Zusammensetzung nach bekannt, aber die rationelle ist erst nachher erforscht worden. Es ist eine Verbindung von Rhodan mit einem organischen Radical, dem Allyl, welches aus C^6H^{10} besteht, also ein Rhodanallyl $= C^6H^{10} + \text{ЄNS}$, welches, wenn es mit Ammoniak in Berührung kommt, sogleich damit eine gepaarte Verbindung eingeht und ein Pflanzenalkali bildet, aus welchem Grunde ich geglaubt habe, den zuerst gegebenen Namen in *Rhodallin* umändern zu müssen.

Das Rhodallin ist von Will untersucht worden, dessen Angaben der folgenden Darstellung zu Grunde liegen.

Uebergiefst man das Rhodanallyl mit seiner 3 bis 4fachen Volummenge kaustischen Ammoniaks, so verwandelt es sich allmälig in krystallisirtes Rhodallin. Sobald es dann völlig krystallisirt ist, hat die Einwirkung aufgehört. Ein Theil von dem Rhodallin hat sich in der Ammoniakflüssigkeit aufgelöst, und wird durch Verdunstung derselben erhalten, wobei er sich in gefärbten Krystallen absetzt. Die Farbe wird weggenommen, wenn man die Ammoniakflüssigkeit zuerst mit Thierkohle be-

handelt. Das Färbende ist ein harzähnlicher Körper, bei dessen Gegenwart die dadurch verunreinigten Krystalle viel grösser und regelmäfsiger erhalten werden, als man sie nachher mit dem reinen Rhodallin bekommen kann.

Das Rhodallin schiefst in farblosen Krystallen an, welche dem einaxigen System angehören, sehr ähnlich denen vom formylsauren Baryt. Es hat einen rein bitteren, lange anhaltenden Geschmack, zeigt keine oder nur eine höchst schwache alkalische Reaction, schmilzt bei + 70° ohne sein Gewicht zu vermindern, und lässt sich nicht verflüchtigen. Es löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, viel mehr in siedendem. Es ist löslich in Alkohol und in Aether.

Es besteht nach Varrentrapp's und Will's Analyse aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	8	41,377		
Wasserstoff. .	16	6,874	Ammoniak	14,63
Stickstoff . .	4	24,106	Rhodanallyl	85,37
Schwefel . .	2	27,643		

Atomgewicht = 1452,42 . $NH^3 + (C^6H^{10} + CNS)$ oder $NH^3 + C^6H^{10}Rh = rh$Ak. Es gehört also zu der Art von Pflanzenalkalien, welche einen Salzbilder enthalten, und der Paarling darin besteht aus dem ganz unveränderten Senföl.

Rhodallinsalze. Sie sind noch wenig oder nicht untersucht worden, hauptsächlich aus dem Grunde, weil man sie nicht zur Krystallisation bringen konnte.

Rhodallin-Chlorammonium, *rh*Am Cl, wird wasserfrei erhalten, wenn man die Base mit Salzsäuregas sättigt; aber es ist eine leicht veränderliche Verbindung, welche Salzsäure verliert, wenn sie von feuchter Luft berührt wird.

Rhodallinammonium-Platinchlorid, *rh*Am Cl + Pt Cl^2, wird erhalten, wenn man die Lösung des vorhergehenden Salzes mit ein wenig Salzsäure vermischt und in der Kälte tropfenweise mit salpetersäurefreiem Platinchlorid vermischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das Salz bildet ein gelbrothes, krystallinisches Pulver, welches 30,597 Proc. Platin enthält. Enthält das Platinchlorid Salpetersäure, oder kommt es im Ueberschuss hinzu, so verändert sich das Rhodallin darin und die Zusammensetzung des Niederschlags wird nicht mehr constant. Es schmilzt leicht, aber es schwärzt sich dabei durch

Bildung von Schwefelplatin. Nach dem Verbrennen in der Luft bleibt das Platin silberweifs zurück.

Das Rhodallin hat eine grofse Neigung sich mit Metallsalzen zu vereinigen. Eine Lösung von Eisenchlorid verliert ihre gelbe Farbe und saure Reaction, und beim Erhitzen schlägt sich ein flockiger, nicht weiter untersuchter Körper nieder.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Rhodallinammoniak bildet sich, wenn man schwefelsaures Kupferoxyd in eine etwas starke Rhodallinlösung tropft. Die Lösung wird farblos, aber Alkohol fällt die Verbindung in hellblauen Flocken aus.

Quecksilberchlorid - Rhodallinammoniak, $2\,\mathrm{Hg}\overline{\mathrm{Cl}} + rh\,\mathrm{Ak}$, wird auf ähnliche Weise erhalten und schlägt sich in Gestalt einer weifsen, käsigen Masse nieder, welche sich mit wenigem kaltem Wasser auswaschen lässt. Es enthält 61 Proc. Quecksilber.

Silberchlorid-Rhodallinammoniak wird erhalten, wenn man frisch gefälltes Chlorsilber in einer warmen, gesättigten Lösung von Rhodallin in Wasser auflöst. Die abgeschiedene Flüssigkeit wird beim Erkalten milchig und lässt die Verbindung beim Verdunsten weich und terpenthinähnlich zurück.

Salpetersaures Silberoxyd-Rhodallinammoniak, $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{g}\ddot{\overline{\mathrm{N}}} + rh\,\mathrm{Ak}$, wurde schon von Löwig und Weidmann entdeckt, ehe man die basischen Eigenschaften des Rhodallins kannte. Es schlägt sich weifs, voluminös, krystallinisch nieder, wenn man das Silbersalz in eine warme Lösung von Rhodallin tropft. Es ist etwas löslich in warmem Wasser und setzt sich daraus beim Erkalten wieder ab. Beim Kochen wird es durch Bildung von Schwefelsilber schwarz, und beim Trocknen in starker Wärme bekommt es einen Stich in's Grüne. In richtig trockenem Zustande wirkt das Licht wenig darauf ein. Es enthält 36,58 Proc. Silber.

Verwandlungen des Rhodallins. 1. Durch *Barytwasser*. Kocht man Rhodallin lange mit Barytwasser, so schlägt sich kohlensaure Baryterde nieder und in der Lösung bildet sich Schwefelbarium, aber es wird kein Ammoniak entwickelt, wenn nicht die Flüssigkeit sehr concentrirt wird und einen grofsen Ueberschuss an Baryt enthält, in welchem Falle sich ein schwacher Geruch nach Ammoniak wahrnehmen lässt.

In diesem Falle wird das Rhodanallyl zerstört, der Schwe-

fel vereinigt sich mit Barium, während ein anderer schwefelfreier Paarling für das Ammoniak gebildet wird. Der Baryt kann dann aus der Lösung durch Kohlensäure ausgefällt werden, wobei sich kohlensaurer Baryt und freier Schwefelwasserstoff bilden. Die filtrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten einen syrupartigen Rückstand, welcher eine schwache alkalische Reaction zeigt und die Eigenschaften einer schwachen Basis hat, welche aber nicht Gegenstand einer genaueren Untersuchung gewesen ist.

2. Durch *Quecksilberoxyd* oder *Bleioxyd*. Robiquet und Bussy machten die Entdeckung, dass die Verbindung des Senföls mit Ammoniak, wenn man sie mit Quecksilberoxyd behandelt, die Bildung eines in Wasser auflöslichen Körpers veranlasst, welcher basische Eigenschaften besitzt, aber ohne dass sie ihn weiter untersuchten. Ihre Angabe wurde von Simon bestätigt, blieb aber dennoch ohne besondere Beachtung, bis Will und Varrentrapp eine ausführlichere Untersuchung darüber anstellten, wovon sie die Resultate 1843 im Druck mittheilten. Will vermuthet, dass der basische Körper, welcher sich durch Baryt bildet, nicht identisch sei mit dem, welcher sich mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd bildet.

Sinammin.

Diese Basis ist es, welche sich durch Behandlung des Rhodallins mit Metalloxyden bildet. Der Name ist ihr von Will gegeben und aus den ersten Silben der Worte Sinapis und Ammoniak gebildet worden. Reibt man Rhodallin mit der 5fachen Gewichtsmenge Quecksilberoxyd zusammen, so erhitzt sich das Gemische, es werden Wasser und Schwefelmetall gebildet, die Masse färbt sich schwarz und wird halbflüssig. Dabei bildet sich nichts anderes als Schwefelmetall, Wasser und Sinammin. Das letztere wird mit Aether ausgezogen, nach dessen Verdunstung es in Gestalt einer syrupdicken Masse zurückbleibt.

Am leichtesten wird jedoch das Sinammin erhalten, wenn man Rhodallin mit einem Brei von Bleioxyd, welches frisch mit Kalihydrat ausgefällt und wohl ausgewaschen, aber nicht getrocknet worden ist, zusammenreibt. Nach einer Weile des Zusammenreibens wird das Gemische, wohl bedeckt, in die Wärme eines Wasserbades gebracht und darin erhalten, bis

eine davon herausgenommene Probe in einer Lösung von Bleioxyd in Kalihydrat keinen Niederschlag von Schwefelblei mehr giebt. Ist dieser Punkt erreicht, so vermischt man die Masse mit siedendem Wasser und filtrirt. Ein Theil von dem Sinammin hängt dabei dem Schwefelblei so hartnäckig an, dass er erst nach dem Trocknen des Schwefelblei's mit Alkohol ausgezogen werden kann.

Die Lösung wird im Wasserbade bis zur Syrupdicke verdunstet und dann einige Monate lang sich selbst überlassen, wobei das Sinammin daraus in harten, glänzenden, 4seitigen Prismen anschiefst, welche dem ein und eingliedrigen System angehören. Die scharfen Winkel des Prisma's haben 36°. Diese Krystalle sind Sinamminammoniumoxyd mit Krystallwasser. Die Langsamkeit des Anschiefsens scheint davon herzurühren, dass die im Wasserbade bis zur Syrupdicke verdunstete Flüssigkeit das Sinammin als Sinamminammoniak enthält, so löslich in Wasser, dass es durch $\frac{1}{3}$ von dem Wasser flüssig wird, welches zur Bildung von Sinamminammoniumoxyd erforderlich ist.

Wird das krystallisirte Hydrat bis zu + 100° erhitzt, so schmilzt es unter Verlust von Wasser. Ein Theil geht dabei in Sinamminammoniak über, aber ein anderer Theil erhält sich. Beim Erkalten wird die Masse halbstarr, erfüllt mit Krystallen von wasserfreiem Sinamminammoniumoxyd, welche abgeschieden werden können, wenn das Sinamminammoniak zerfliefsen und davon abtropfen kann. Durch anhaltendes Aussetzen einer Temperatur von + 100°, z. B. 36 bis 48 Stunden lang, verwandelt es sich ganz in Sinamminammoniak, welches dann fest und krystallisirt ist, aber in der Luft wieder zerfliefst. Das Sinammin hat keinen Geruch, aber einen anhaltend bitteren Geschmack. Seine Auflösung reagirt stark alkalisch auf Pflanzenfarben. Es besteht nach Varrentrapp und Will aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	8	58,575	Ammoniak	20,712
Wasserstoff . .	12	7,299	Paarling	79,288
Stickstoff . . .	4	34,126		

Atomgewicht = 1025,96. $NH^3 + C^8H^6N^2 =$ *sin* Ak. Das Sinamminammoniumoxyd, *sin* Åm, hat 1138,44 Atomgewicht, und verliert bei seiner Verwandlung in *sin* Ak 9,88 Procent Wasser. Das Sinammin wird aus 1 At. Rhodallin und 2 At. Bleioxyd

oder 2 At. Quecksilberoxyd gebildet, indem das Oxyd zu Metall reducirt wird durch 2 Aequiv. Wasserstoff aus dem Rhodallin, und das Metall mit allem Schwefel aus dem Rhodan zu 2 At. Schwefelmetall zusammentritt, so dass $NH^3 + C^8H^6N^2$ übrig bleibt.

Sinamminsalze. Das Sinammin ist eine so starke Salzbasis, dass es Ammoniak aus seinen Verbindungen austreiben und die Salze von Eisenoxyd, Kupferoxyd und Bleioxyd fällen kann. Die Salze haben wenig Neigung zu krystallisiren, und bilden, wie die von Chinin, Cinchonin, Thein u. s. w., gern basische Salze. Sie werden nicht durch Rhodankalium gefällt, und das Sinammin vereinigt sich nicht mit Kohlensäure.

Sinammin-Chlorammonium, sin Am Cl, wird erhalten, wenn man das Sinammin kalt mit Salzsäuregas sättigt. Das Salz nimmt feste Form an, aber es scheint basisch zu sein. Versucht man die Base in der Wärme zu sättigen, so wird sie zersetzt. Wie sich das Salz gegen Wasser verhält, ist nicht angegeben worden. Durch Auflösen des Sinammins in verdünnter kalter Salzsäure bis zur Sättigung wird neutrales Salz gebildet, welches aber nicht Verdunstung in der Wärme verträgt.

Sinamminammonium-Platinchlorid wird beim Vermischen der Salze in weifsgelben Flocken niedergeschlagen, welche langsam und erst im Laufe einiger Stunden gebildet werden. Das Salz enthält Wasser, welches daraus erst bei + 112° bis + 118° weggeht, ohne dass es sich im Uebrigen verändert. Seine Zusammensetzung ist anomal, und es giebt 37 bis 40 Proc. Platin, während es nach der Rechnung nur 32 Proc. enthalten müsste. Dies muss näher untersucht werden.

Auch mit *Quecksilberchlorid* fällt ein weifses Doppelsalz von veränderlicher Zusammensetzung nieder; aufserdem wird es beim Waschen zersetzt.

Oxalsaures Sinamminammoniumoxyd kann mit einiger Schwierigkeit als eine krystallisirte Masse erhalten werden.

Gallusgerbsaures Sinamminammoniumoxyd ist ein weifser, schwerlöslicher Niederschlag.

Das Sinammin löst Chlorsilber auf, und mit salpetersaurem Silberoxyd vereinigt es sich zu einem harzähnlichen Körper.

Sinamminammonium-Sulfhydrat. Wasserfreies Sinammin absorbirt Schwefelwasserstoff und wird dadurch gelb. Beim Erhitzen, jedoch nicht bis zu + 100°, wird Wasser entwickelt.

Durch eine zu starke Hitze wird daraus Ammoniumsulfhydrat ausgetrieben. Die Verbindung ist dann nach dem Erkalten hellbraun, durchsichtig, geruchlos, schwer löslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol. Ihre Lösung wird durch Bleisalze roth, aber es fällt nicht eher etwas nieder, als beim Erwärmen, wo sich dann Schwefelblei absetzt. Die rothe Farbe scheint die Gegenwart von einem Polysulfuretum auszuweisen.

Verwandlungen des Sinammins. 1. Durch *Salzsäure.* Kocht man Sinammin mit concentrirter Salzsäure, so bildet sich Salmiak in der Lösung und ein anderes schwer lösliches Salz von einer neu gebildeten Basis. Beim Uebersättigen der Flüssigkeit mit Kalihydrat entwickelt sich Ammoniak, während die neugebildete Base ausgefällt wird. Eine ähnliche Veränderung erleidet das Sinammin beim gelinden Erhitzen in Salzsäuregas. Die Einwirkung ist dann heftig, die Masse bläht sich auf, und es sublimirt sich Salmiak.

2. Durch *Erhitzen.* Wird das Sinammin bis zu + 160° erhitzt, so fängt Ammoniak an sich zu entwickeln, was fortdauert bis zu + 200°, und dann bleibt dieselbe Basis zurück, wie die durch Salzsäure hervorgebrachte. Sie hat einen Stich in's Gelbe, sieht harzähnlich aus, ist fast unlöslich in Wasser, aber sie löst sich in Salzsäure auf und wird daraus durch Ammoniak niedergeschlagen. Beim Erhitzen der Flüssigkeit backt der Niederschlag zusammen, indem er harzähnlich wird. Nach dem Trocknen ist er schwierig zu Pulver zu zerreiben. Er ist schwer löslich in Alkohol, die Lösung hat eine schwache aber deutliche alkalische Reaction, und sie wird durch Wasser milchig. Aus der Lösung der Base in Salzsäure fällt Quecksilberoxyd ein weifses, und Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz.

Sinapolin.

Diese Basis wurde 1839 von E. Simon entdeckt, welcher ihr diesen Namen gab, aber ihre basischen Eigenschaften nicht bemerkte, die erst 1843 von Will, der sie auch analysirte, nachgewiesen wurden.

Sie wird hervorgebracht, wenn man das flüchtige Senföl, d. h. Rhodanallyl, mit Wasser und einem Metalloxyd behandelt, wobei sich in jedem Atom Rhodanallyl 1 At. Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt auf Kosten von 2 At. Sauerstoff aus dem

Metalloxyd, die durch den Schwefel des Rhodanallyls ersetzt werden, welches also 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Schwefel verliert, an deren Stelle 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff eintreten. Das dazu angewandte Metalloxyd kann sowohl ein Alkali oder eine alkalische Erde, als auch eines von den Metalloxyden sein, welche ihren Sauerstoff leichter verlieren.

Am besten geschieht die Bereitung des Sinapolins aus Rhodanallyl mit Barythydrat und Wasser, welche in einer verschlossenen Flasche digerirt werden, bis aller Geruch nach dem Senföl verschwunden ist. Das Liquidum wird filtrirt, bis zur Trockne verdunstet und das Sinapolin mit Alkohol oder Aether ausgezogen.

Man bereitet es auch aus Rhodanallyl mit Bleioxyd, welches durch Kali gefällt und noch feucht ist, indem man es auf dieselbe Weise damit digerirt. Das Bleioxyd wird allmälig hinzugesetzt und, wenn es sich nicht mehr schwärzt und der Geruch verschwunden ist, die Masse mit siedendem Wasser verdünnt und die Lösung siedend heifs abfiltrirt, wo dann beim Erkalten das Sinapolin rein daraus anschiefst.

Es bildet glänzende Blätter, welche sich fettig anfühlen lassen. Es ist so leicht schmelzbar, dass es schon in siedendem Wasser schmilzt. Es erstarrt sehr krystallinisch. Beim Schmelzen verliert es nichts an Gewicht. Es lässt sich theilweise sublimiren, ein anderer Theil wird zersetzt. Das Sinapolin ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber leicht löslich in siedendem. Die Lösung reagirt alkalisch. Siedender Alkohol löst bedeutend mehr auf als kalter. Es ist auch in Aether auflöslich. Kali verhindert seine Löslichkeit in Wasser. Es schmilzt in siedender Kalilauge, aber es löst sich wenig darin auf. Ist die Lauge verdünnt, so löst sie es im Sieden auf, aber beim Erkalten krystallisirt es fast vollständig wieder aus. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	14	60,042		
Wasserstoff . .	24	8,550	Ammoniak	12,132
Stickstoff . . .	4	19,989	Paarling	87,868
Sauerstoff . . .	2	11,419		

Atomgewicht = 1751,56 . $NH^3 + C^{14}H^{18}N^2O^2 =$ *snp* Ak.

Es zeigt sich hieraus, dass zur Bildung von 1 At. Sinapolin 2 At. Rhodanallyl erforderlich sind. 2 At. Kohlenstoff und 4 At. Schwefel verwandeln 6 At. Metalloxyd in 2 At. kohlensaures

Metalloxyd und in 4 At. Schwefelmetall. Die Bestandtheile von 2 At. Wasser treten in die neue Base ein, und der Stickstoff in dem einen Rhodanäquivalent wird in Ammoniak verwandelt, während das andere, vielleicht in Gestalt von Amid, in den Paarling eintritt.

Die *Sinapolinsalze* sind wenig untersucht worden. Sie sind leicht auflöslich und werden durch Ammoniak gefällt. Es absorbirt Salzsäuregas, erhitzt sich damit und schmilzt. Nach dem Erkalten bildet das Salz eine halbflüssige, dicke Masse, welche sich in trockener Luft nicht verändert, aber in feuchter Luft raucht und Salzsäuregas ausstöfst. Beim Auflösen in Wasser setzt sich Sinapolin in Krystallen ab aus einer sauren Lösung von dem neutralen Salze. Es fällt Quecksilberchlorid und Platinchlorid, aber es sind weder diese Niederschläge, noch die Doppelsalze von diesen Chloriden untersucht worden.

Thialdin.

Diese Basis ist 1846 von Liebig und Wöhler entdeckt und beschrieben worden. Sie ist sauerstofffrei, aber sie enthält Schwefel. Der Name Thialdin ist abgeleitet von *ϑεῖον*, Schwefel, und Aldehyd, dem organischen Material zur Bereitung desselben.

Das Thialdin wird auf folgende Weise erhalten: Aldehydammoniak (ein krystallisirter Körper, welcher weiter unten bei den Verwandlungsproducten des Alkohols beschrieben werden soll, und dessen empirische Zusammensetzung durch $NH^3 + C^4H^8O^2$ ausgedrückt wird), nachdem man es gehörig von dem zu seiner Bereitung angewandten Alkohol und Aether befreit hat, wird in seiner 12 bis 16fachen Gewichtsmenge Wasser aufgelöst und diese Lösung mit kaustischem Ammoniak, 10 bis 15 Tropfen für jede Unze der Lösung, vermischt. Darauf wird ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, welches von der Lösung absorbirt wird. Nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde fängt die Lösung an sich zu trüben, indem sich feine Krystalle daraus niederschlagen, welche denen vom Campher sehr ähnlich sind. Nach 4 bis 5 Stunden ist die Bildung derselben vollendet und die Flüssigkeit klar geworden. Dann wird die Operation unterbrochen und die Krystalle auf ein Filtrum genommen, worauf man sie durch Waschen mit kaltem Wasser von Schwefel-

ammonium befreit. Dann werden sie zwischen Löschpapier ausgepresst, aber sie lassen sich nicht trocknen, ohne dass sich viel Thialdin verflüchtigt. Die ausgepressten Krystalle werden in Aether aufgelöst, die Lösung mit $\frac{1}{3}$ Alkohol vermischt, um eine zu rasche Verdunstung zu verhindern, die Flüssigkeit in ein etwas hohes Glas gegossen, dasselbe lose bedeckt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Thialdin schiefst dann in sehr grofsen, farblosen, regelmäfsig gebildeten, rhombischen Tafeln an. Wenn nur noch so viel von der Lösung übrig ist, dass die Krystalle dadurch gerade bedeckt werden, so wird sie abgegossen und die Krystalle zwischen vielfach zusammengelegtem Löschpapier getrocknet.

Die abgegossene Flüssigkeit giebt noch mehr Krystalle, aber gewöhnlich etwas gelblich, und zuletzt bleibt eine Mutterlauge von Schwefelammonium übrig.

Bei der Bereitung des Thialdins bekommt man zuweilen anstatt der Krystalle ein schweres, farbloses, stinkendes Oel. Die Umstände, unter welchen diese Abweichung stattfindet, sind nicht ausgemittelt worden. Man giefst die Flüssigkeit so genau wie möglich ab, vermischt das Oel mit Aether, ungefähr zu $\frac{1}{2}$ Vol. des Oels, bringt die Aetherlösung in eine Flasche, vermischt sie darin mit ein wenig starker Salzsäure, verschliefst die Flasche und schüttelt. Das Thialdin vereinigt sich dann mit der Salzsäure zu einem krystallisirten Salz, wodurch die Masse in einen Brei verwandelt wird. Man legt diesen Brei auf ein Filtrum, entfernt daraus einen ölartigen Körper durch Waschen mit Aether und durchfeuchtet die Krystalle mit wenigem starkem kaustischen Ammoniak, welches das Thialdin abscheidet. Aether zieht dieses dann aus dem feuchten Salmiak aus und lässt es beim Verdunsten krystallisirt zurück.

Das Thialdin bildet glänzende, farblose Krystalle, von der Form des Gypses und von starkem Lichtbrechungsvermögen. Es hat einen eigenthümlichen aromatischen, auf die Länge unangenehm werdenden Geruch. Ueber den Geschmack ist nichts angegeben worden. Es schmilzt leicht und hat seinen Erstarrungspunkt bei $+ 42^{0}$, indem es eine krystallisirte Masse bildet. Es verflüchtigt sich allmälig in der Luft ohne Rückstand. Beim Destilliren mit Wasser geht es mit den Wasserdämpfen über, aber es kann nicht allein destillirt werden, ohne dass sich eine bedeutende Portion davon zer-

setzt. Ein Theil geht in Gestalt eines Oels über, welches erst nach längerer Zeit erstarrt. In der Retorte bleibt eine braune, syrupdicke, schwefelhaltige Masse zurück. Diese beiden Producte sind nicht untersucht worden. Das Thialdin ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und sehr löslich in Aether. Das Pulver von Thialdin condensirt Aetherdämpfe und löst sich darin auf. Alle diese Lösungen zeigen keine alkalische Reaction. Das Thialdin besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	12	44,151
Wasserstoff . .	26	7,946
Stickstoff . . .	2	8,574
Schwefel . . .	4	39,329

Atomgewicht = 2041,74 . $NH^3 + 2 C^6H^{10}S^2$ = *tld* Ak.

Es entsteht aus 3 At. Aldehydammoniak und 6 At. Schwefelwasserstoff, woraus 1 At. Thialdin, 2 At. Schwefelammonium und 6 At. Wasser gebildet werden, ohne dass sich dabei freier Schwefel abscheidet. Daraus zeigt es sich, dass der bei der Bereitung des Thialdins vorgeschriebene Zusatz von freiem Ammoniak wohl zwecklos sein möchte. Diese Basis bietet ein merkwürdiges Beispiel dar von Ammoniak, gepaart mit einem Sulfuretum, nämlich dem Bisulfuretum vom Allyl *).

Das Thialdin giebt mit Säuren krystallisirende Salze, welche sich in Wasser und in Alkohol auflösen, aber mehr in der Wärme als in der Kälte. In Aether sind sie nicht auflöslich. Nur zwei davon sind untersucht worden.

Thialdin-Chlorammonium, tld Am Cl, wird leicht durch unmittelbare Vereinigung der Base mit Salzsäure erhalten, und schiefst sowohl aus einer in der Wärme bereiteten starken Auflösung beim Erkalten an, als auch bei der freiwilligen Verdunstung einer schwächeren Lösung, in grofsen, glänzenden, farblosen und durchsichtigen Prismen, welche zuweilen zolllang erhalten werden können. Wird das Salz aus Thialdin bereitet, welches sich bei seiner ersten Bereitung abgeschieden hat, so muss es mit Aether geschüttelt werden, um es frei von dem fremden Körper zu erhalten, von dem das Thialdin begleitet

*) Wir haben im Vorhergehenden eine andere ähnliche Basis kennen gelernt, nämlich das Rhodallin, worin der Paarling von dem Rhodanür desselben Radicals, von Rhodanallyl ausgemacht wird.

wird. Das Salz ist wasserfrei, sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen in einem Destillations-Apparate wird es zersetzt, ohne vorher zu schmelzen, wobei sich Salmiak sublimirt und ein gasförmiger Körper entwickelt, welcher einen stinkenden Geruch hat, sich entzünden lässt und dann mit einer leuchtenden und rufsenden Flamme verbrennt. — Das Verhalten dieses Salzes zu Platinchlorid ist nicht untersucht worden.

Salpetersaures Thialdinammoniumoxyd, tld $\dot{A}m\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$, wird durch Auflösen der Base in der verdünnten Säure gebildet, oder durch Schütteln der Lösung der Base in Aether mit mäfsig starker Salpetersäure, wobei die Masse zu einem Brei von Krystallen erstarrt, die mit Aether abgewaschen werden. Nach dem Verdunsten seiner Lösung in Wasser schiefst es beim Erkalten in feinen weifsen Nadeln an. Es ist etwas leichter löslich in Wasser, als das vorhergehende Salz. Es ist wasserfrei, schmilzt beim Erhitzen und wird zersetzt.

Lässt man Thialdin in einer Lösung von Ammoniumsulfhydrat liegen, so wird es allmälig flüssig und in einen ölähnlichen Körper verwandelt, welcher eine Verbindung von Schwefelammonium mit Thialdinschwefelammonium zu sein scheint. Dieses Oel hat viele Aehnlichkeit mit dem, welches zuweilen bei der Bereitung des Thialdins erhalten wird.

So weit man aus den Versuchen schliefsen kann, vereinigt sich das Thialdinammoniak mit den Metallsalzen, welche mit anderen ähnlichen Pflanzenbasen solche Verbindungen geben, z. B. mit Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid, salpetersaurem Silberoxyd, Platinchlorid, und bildet damit Niederschläge, welche aber von kurzem Bestand sind; das Metall scheidet sich allmälig mit Schwefel verbunden ab, was aber dabei aus dem Thialdin entsteht, ist bis jetzt nicht näher untersucht, aufser bei dem Quecksilbercyanid, dessen Niederschlag, wenn man ihn mit Wasser kocht, schwarzes Schwefelquecksilber giebt, während die Wasserdämpfe ein Sublimat von feinen Nadeln absetzen, die sich nicht in Wasser lösen, aber in Alkohol und Aether löslich sind, und worin der Schwefel gegen Cyan ausgewechselt zu sein scheint.

Wird Thialdin oder ein Salz davon mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, so entsteht Schwefelsilber,

unter Entwickelung eines Gases, welches den Geruch und die übrigen Eigenschaften von Aldehyd hat, welches bekanntlich über + 22° gasförmig ist. Die Bildung des Aldehyds geschieht dann auf die Weise, dass der Schwefel gegen 4 At. Sauerstoff aus dem Silberoxyd ausgewechselt wird, worauf von dem Paarling $C^{12}H^{20}O^{4}$ übrig bleiben, die mit den Bestandtheilen von 2 At. Wasser $C^{12}H^{24}O^{6}$ geben, was 3 At Aldehyd ausmacht. Das Ammoniak bleibt dann mit der Säure aus dem Silbersalz in Verbindung.

Das Verhalten des Thialdins zu Bleioxyd oder Quecksilberoxyd, um den Schwefel gegen Sauerstoff, so wie zu Chlorblei, Quecksilberchlorür u. s. w., um den Schwefel gegen Chlor auszuwechseln, ist noch nicht untersucht worden.

Bei der trockenen Destillation mit Kalihydrat erzeugt sich daraus Leukolin, welches überdestillirt, und Schwefelkalium, welches in der Retorte zurückbleibt.

Selenaldin.

Diese Basis wurde gleichzeitig mit der vorhergehenden von Liebig und Wöhler entdeckt und beschrieben. Es hat die Zusammensetzung des Thialdins auf die Weise, dass es, an der Stelle der 4 At. Schwefel in diesem, 4 At. Selen enthält, dessen schwache Vereinigungskraft inzwischen dieser Basis eine nur ephemere Existenz giebt; dennoch bietet sie grofses wissenschaftliches Interesse dar, da sie, was unerwartet war, als Paarling für das Ammoniak eine Selenverbindung enthält.

Ihre Bereitung geschieht mit Selenwasserstoffgas, aber sie erfordert verschiedene Vorsichtsmaafsregeln. Man bringt Seleneisen und Wasser in einen Gasentwickelungs-Apparat, leitet dann einen Strom von Wasserstoffgas hindurch, bis alle atmosphärische Luft dadurch ausgetrieben worden ist. Das Aldehydammoniak wird in Wasser zu einer nicht zu verdünnten Lösung aufgelöst, und die Lösung in eine Flasche gegossen, die mit einem Kork verschlossen wird, durch welchen zwei Röhren gehen, oben vor dem Kork in einen rechten Winkel gebogen, wovon das eine das Gas bis auf den Boden der Flüssigkeit führt, und das andere den Ueberschuss davon ableitet. Mit dem ersteren wird der Gasentwickelungs-Apparat in Verbindung gesetzt und der Strom von Wasserstoffgas fortgehen gelassen, bis alle atmosphärische Luft, welche über der Lösung des Aldehydam-

moniaks steht, durch Wasserstoffgas ersetzt worden ist. Diese Vorsichtsmaafsregeln sind nothwendig, weil das feuchte Selenwasserstoffgas durch die Luft zersetzt wird und Selen abscheidet. Das Ableitungsrohr wird mit einem Rohr verbunden, welches Stücke von Kalihydrat enthält, welches das giftige Gas absorbirt, so dass der Ueberschuss davon nicht in die Luft ausströmen kann. Ist dieses alles geschehen, so wird Schwefelsäure in den Gasentwickelungs-Apparat gegossen und Selenwasserstoffgas entwickelt. Die Lösung in der Flasche fängt dann nach einer Weile an sich zu trüben und Selenaldin in Krystallen abzusetzen. Wenn die Bildung desselben beendigt ist, wird der Gasentwickelungs-Apparat entfernt und mit einem anderen Apparat in Verbindung gebracht, worin der Rest des sich entwickelnden Gases in einer Lauge von kaustischem Kali aufgefangen wird. Durch die Flasche wird darauf ein Strom von Wasserstoffgas geleitet, bis das Selenwasserstoffgas über der Lösung durch dasselbe verdrängt und von dem Kalirohr aufgenommen worden ist. Darauf hat man die Einrichtung getroffen, dass gekochtes und in einer verschlossenen Flasche erkaltetes, luftfreies Wasser durch das kürzere, zur Ableitung des Gases angewandte Rohr mit einem solchen Druck hineingeleitet wird, dass die Lösung von Selenammonium allmälig durch das andere herausgepresst und so lange Wasser durch die Flasche geleitet wird, bis die Lösung durch dieses ganz weggewaschen worden ist. Sobald die Lösung von Selenammonium von der Luft berührt wird, fängt sie an sich zu röthen und Selen abzusetzen, was sich auf das Selenaldin niedergeschlagen haben würde, wenn es nicht bei Abschluss der Luft abgewaschen worden wäre. Das Selenaldin wird zwischen vielfach zusammengelegtes Löschpapier gebracht, ausgepresst und dann sogleich in eine Luftpumpe gebracht, um im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet zu werden. Es ist nicht analysirt worden, aber es ist vorauszusehen, dass es Ammoniak ist, gepaart mit 2 At. Allyl-Biseleniet.

Das Selenaldin, so wie es sich bei seiner Bildung abgesetzt hat, bildet kleine, farblose Krystalle, von denen vermuthet werden kann, dass sie die Krystallform des Thialdins haben. In der Luft wird es sogleich gelb. Es hat einen schwachen, unangenehmen Geruch, ist etwas in Wasser löslich, so dass das Abwaschen nicht ganz ohne Verlust stattfindet. Die Lösung

davon in Wasser trübt sich in der Luft und setzt einen orangegelben Körper ab. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst, und es vereinigt sich mit Säuren zu löslichen Salzen, aber alle diese Lösungen werden durch die Luft zersetzt mit Abscheidung des orangegelben Körpers. Sogleich nach der Verbindung mit einer Säure lässt sich das Selenaldin durch Alkali krystallinisch ausfällen. Die Lösungen in Alkohol oder in Aether lassen, wenn man sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, denselben gelben Körper zurück, und die Schwefelsäure enthält dann schwefelsaures Ammoniumoxyd.

Das Selenaldin hat also einen so kurzen Bestand, dass seine Geschichte nur die seiner Bildung und Verwandlung ist. Beim gelinden Erhitzen für sich oder auch nur beim Kochen mit Wasser wird der orangegelbe Körper ebenfalls gebildet.

Dieser Körper ist amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und in Aether und schmilzt in siedendem Wasser zu einer rothgelben Masse, welche nach dem Erkalten lange Zeit weich bleibt. Bei der trockenen Destillation geht ein höchst übel riechender, selenhaltiger, ölartiger Körper über, und in der Retorte bleibt eine kohlige Masse zurück.

Bei dem Versuche, auf dieselbe Weise ein Telluraldin hervorzubringen, fand es sich, dass das Aldehydammoniak dadurch in Tellurammonium und in freies Aldehyd verwandelt wird.

Basische Pflanzenstoffe, welche noch zu wenig bekannt sind, um unter die Pflanzenalkalien aufgenommen werden zu können.

Menispermin und Paramenispermin.

Pelletier und Couërbe haben in den Schalen der Kockelkörner eine Pflanzenbase gefunden, welche sie *Menispermin* nennen. Wenn das Alkoholextract der Schalen zuerst mit kaltem Wasser ausgezogen worden ist, wird es mit warmem und mit ein wenig Säure versetztem Wasser extrahirt. Die Auflösung, welche dann erhalten wird, ist braun und giebt mit Alkali einen braunen Niederschlag. Aus diesem löst Wasser, zu dem man ein wenig Acetylsäure gemischt hat, weniger gefärbte Substanzen, und lässt eine schwarzbraune Masse ungelöst zurück. In

der Auflösung finden sich nun 3 Substanzen, welche durch Alkali aufgelöst werden. Der Niederschlag ist anfänglich flockig, wird aber bald körnig. Da es schwierig ist, die Schalen von den Körnern zu befreien, so haben sie folgende Bereitungsmethode, welche diese Trennung nicht erfordert, angegeben: Man zerstampft die Kockelkörner, und zieht mit Alkohol von 0,833 spec. Gew. in der Siedhitze aus, destillirt dann von den Tincturen den Alkohol wieder ab, kocht den Rückstand mit Wasser und filtrirt siedend heifs. In diesem Wasser ist die Picrotoxinsäure enthalten, welche daraus in sehr schönen Krystallen auskrystallisirt, wenn man einige Tropfen Säure einmischt, bevor man es zum Erkalten hinstellt. Das, was kochendes reines Wasser nicht auflöst, wird mit warmem sauren Wasser behandelt, und damit verfahren, wie oben erwähnt wurde.

Der körnige Niederschlag wird mit wenigem kalten Alkohol übergossen und geschüttelt, welcher daraus eine gelbe basische Substanz auszieht, die nicht krystallisirt erhalten werden kann, und welche sie als ein Gemisch von Menispermin und einigen fremden Substanzen betrachten, von ihnen aber nicht weiter untersucht worden ist. Der mit dem Rückstande behandelte Aether hinterlässt beim Verdunsten Menispermin. Was Aether nicht löst, ist schleimig, wird aber, wenn man es in wasserfreiem Alkohol auflöst, und diese Lösung bei + 45° verdunstet, krystallisirt erhalten. Es ist Paramenispermin.

Das *Menispermin* ist weifs, undurchsichtig, krystallisirt in 4seitigen Prismen mit 4seitiger Zuspitzung, und gleicht den Krystallen von Cyanquecksilber. Es ist geschmacklos und scheint nicht giftig zu sein. Es scheint, so viel man aus indirecten Angaben urtheilen kann, alkalische Reactionen auf Pflanzenfarben hervorzubringen. Es schmilzt bei + 120° und wird bei trockener Destillation zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser, wird aber sowohl von Alkohol als Aether gelöst, und mehr in der Wärme als in der Kälte. Aus beiden schiefst es in Krystallen an. Mit verdünnten Säuren verbindet es sich zu Salzen. Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich damit, ohne es zu zersetzen. Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe Substanz und in Oxalsäure. Das einzige Salz, welches sie damit hervorgebracht haben, ist das mit Schwefelsäure. Dieses krystallisirt in feinen Prismen. Es schmilzt bei + 165°, und gleicht in diesem Zustande dem Wachs (da Wachs in geschmolzenem Zustande

nicht wachsähnlich ist, sondern wie jedes andere Liquidum aussieht, so kann man nicht wohl einsehen, wie das zu verstehen sei). In stärkerer Hitze wird es braun und entwickelt Schwefelwasserstoff. Das krystallisirte Salz enthält 15 Procent Wasser, 6,875 Proc. Schwefelsänre und 78,125 Proc. Menispermin. Sie fanden darin 71,80 Proc. Kohlenstoff, 8,01 Wasserstoff, 9,57 Stickstoff und 10,53 Sauerstoff, was sie zu $NH^3 + C^{18}H^{18}O^2$ berechneten.

Paramenispermin hat seinen Namen deshalb, weil es eine isomerische Modification von dem vorhergehenden Menispermin ist, und also damit eine gleiche Zusammensetzung und ein gleiches Atomgewicht hat, was man vorläufig dahin gestellt lassen muss. Es krystallisirt in 4seitigen Prismen mit rhombischer Basis. Die Krystalle bilden sich gerne an den Seitenwänden und nahe über der Flüssigkeit. Es ist flüchtig, schmilzt bei + 250° und fängt bald an, mit weifsem Rauch, welcher schnell wieder in Gestalt von Schnee niederfällt, zu verdampfen. In Wasser ist es unlöslich, und in Aether wenig löslich. Sein bestes Lösungsmittel ist wasserfreier Alkohol, welcher in der Wärme mehr, als in der Kälte auflöst. Verdünnte Säuren lösen es auf, werden aber nicht davon neutralisirt, und ohne damit wirkliche salzartige Verbindungen zu liefern.

Cicutin.

Polex hat angegeben, dass aus den frischen Wurzeln von Cicuta virosa eine flüchtige Pflanzenbase abgeschieden werden kann, wenn man sie auf folgende Weise behandelt: Die Wurzeln werden auf einem Reibeisen zerrieben, der Brei mit Wasser vermischt und stark ausgepresst, darauf wieder mit Wasser und ein wenig Schwefelsäure zu einem Brei angerührt, dieser 12 Stunden lang macerirt, auf's Neue ausgepresst und derselben Behandlung noch einmal unterworfen. Die drei Flüssigkeiten werden vermischt, klären gelassen, dann filtrirt, bis auf ein geringeres Volum verdunstet und nun mit kaustischem Kali destillirt, wobei so viel kaustisches Kali zugesetzt wird, dass die Flüssigkeit alkalisch ist. Sobald das Ueberdestillirende nicht mehr alkalisch reagirt, wird die Operation unterbrochen. Das Destillat ist eine Lösung von Cicutin in Wasser, auf welcher gelbliche Häute von abgeschiedenem Cicutin schwimmen. Es

besitzt den eigenen unangenehmen Geruch der Cicuta virosa in hohem Grade. Aus dem ausgepressten und durch Aufkochen von Albumin befreiten Safte der frischen Pflanze hat Wittstein durch Destillation mit Kalihydrat ein fast gleiches Resultat erhalten. Keiner hat jedoch die Eigenschaften der flüchtigen Pflanzenbase genau untersucht.

Chaerophyllin.

Polstorff hat zerstofsenen Samen von Chaerophyllum bulbosum mit Kalihydrat und Wasser destillirt, das Destillat mit Schwefelsäure gesättigt, verdunstet und den braunen Rückstand mit einem Gemische von Alkohol und Aether behandelt. Die erhaltene Lösung liefs beim Verdunsten ein Salz in irisirenden Blättern zurück, welches sich beim Schmelzen verkohlte, mit Kalihydrat einen starken Geruch nach dieser Pflanze entwickelte, und welches ein schwefelsaures Salz von einer flüchtigen Pflanzenbase, welche *Chaerophyllin* genannt werden könnte, zu sein scheint.

Cynapin.

Ficinus giebt an, dass dieses Pflanzenalkali in Aethusa Cynapium, einer giftigen Pflanze, enthalten sei. Nach ihm ist sie in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich, und krystallisire aus ihren Lösungen in rhombischen Prismen. Aehnlich krystallisire das schwefelsaure Salz.

Crotonin.

Es findet sich, nach Brandes, in den Samen von *Croton tiglium*. Nachdem man den Alkohol von einer alkoholischen Abkochung dieser Samen abdestillirt hat, mischt man sie mit Wasser, digerirt die Flüssigkeit mit Magnesia, erschöpft den Rückstand mit kochendem Alkohol, und filtrirt die noch warme Lösung, wobei sich ein betäubender, Ekel erregender Geruch entwickelt. Die spirituöse Flüssigkeit, welche sehr entschiedene alkalische Reactionen besitzt, trübt sich beim Erkälten, und setzt das Crotonin ab. Man kann diese Base auch erhalten, wenn man das Crotonöl mit Wasser und Magnesia kochen lässt, den zusammengegangenen Bodensatz auf einem Filter sammelt, trocknet, dann mit Alkohol auskocht, die warme Lösung filtrirt und

verdunstet; worauf sich daraus beim Erkalten das Crotonin absetzt.

Das Crotonin bildet eine, aus kleinen Krystallen zusammenhängende Masse; es schmilzt in der Wärme und zersetzt sich in höherer Temperatur, in kochendem Wasser ist es fast unauflöslich. Kochender Alkohol löst es auf; die Lösung reagirt stark alkalisch, scheidet aber beim Erkalten den gröfsten Theil des Crotonins wieder aus. Mit Phosphorsäure und Schwefelsäure bildet es krystallisirbare Salze.

Buxin.

Fauré giebt an, diese Pflanzenbase in dem Buchsbaum (*Buxus sempervirens*) gefunden zu haben. Um es daraus darzustellen, erschöpft man die Rinde des Buchsbaums mit Alkohol, verdunstet die Flüssigkeit, löst das Extract in Wasser, und präcipitirt die Lösung, indem man sie mit Magnesia kochen lässt. Dann erschöpft man den Niederschlag mit Alkohol, worauf die erhaltene Lösung beim Verdunsten das Buxin als eine dunkelbraune, durchsichtige Masse hinterlässt.

Es ist schwer, das Buxin vollkommen weifs zu erhalten, selbst wenn man es mit Thierkohle behandelt. Sein Geschmack ist bitter, es erregt Niesen, löst sich nicht in Wasser, löst sich aber in Alkohol, und in kleiner Menge auch in Aether. Es reagirt auf das geröthete Lackmuspapier alkalisch, und bildet mit den Säuren neutrale Salze, welche bitterer schmecken, als die Base für sich, und deren Lösungen mit den Alkalien weifse gelatinöse Niederschläge geben. Das schwefelsaure Buxin krystallisirt verworren.

Alle Theile des Buxbaums enthalten Buxin, und die Rinde desselben liefert davon etwa 1 Proc.

Eupatorin.

Diese Base ist von Righini in *Eupatorium cannabinum* entdeckt worden. Man zieht es mit Hülfe von Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert worden ist, daraus aus, fällt es dann mit Kalkerdehydrat, setzt den Niederschlag der Luft aus, aus welcher die überschüssige Kalkerde Kohlensäure anzieht, und lässt ihn hierauf 3 Tage lang mit Alkohol in einer Tem-

peratur von 40 bis 50° digeriren. Nach Verdunstung des Alkohols hinterbleibt das Eupatorin als ein weifses Pulver von eigenthümlichem, zugleich bitteren und piquanten Geschmack. Diese Base ist unlöslich in Wasser, aber löslich in wasserfreiem Alkohol und Aether. Der Einwirkung des Feuers ausgesetzt, bläht es sich auf und zersetzt sich. Mit Schwefelsäure bildet es ein Salz, welches in Nadeln krystallisirt und Seidenglanz besitzt.

Apirin.

In den Kernen von *Cocos lapidea* glaubt Bizio eine neue Pflanzenbase entdeckt zu haben, deren basische Natur jedoch noch problematisch scheint; er nennt sie *Apirin*, von *α* privativum und *πυρ* Feuer, aus dem Grunde, weil die Auflösungen ihrer Salze in der Wärme getrübt werden. Man erhält es, wenn der zerriebene Kern mit Wasser und Salzsäure ausgezogen, die filtrirte Lösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag gewaschen und getrocknet wird. Es ist weifs, sieht aus wie Stärke, riecht und schmeckt nicht, bewirkt jedoch nach einer Weile ein Stechen auf der Zunge, reagirt nicht alkalisch und wird von 600 Theilen kalten Wassers gelöst; beim Erhitzen trübt sich diese Auflösung, beim Erkalten wird sie wieder klar. Bei der trockenen Destillation verkohlt es, ohne zu schmelzen, und sein Rauch riecht wie verbrannter Hanf. Ob es in Alkohol löslich sei, wird nicht angeführt. In Säuren löst es sich leicht auf, ist aber die Auflösung gesättigt, so trübt sie sich durch eine sehr geringe Temperatur-Erhöhung. Was sich ausscheidet, soll das Salz sein. Mit Salpetersäure verbindet es sich ohne Zersetzung und kann unverändert wieder ausgefällt werden. Tartrylsaures Apirin setzt beim Erwärmen kleine tetraëdrische Krystalle ab. Das in der Wärme ausgefällte acetylsaure Salz wird ebenfalls krystallinisch, wenn man es mit siedendem Wasser auswäscht. Von kaltem Wasser wird es mit Beibehaltung seiner früheren Eigenschaften aufgelöst. Das Apirin wird von basischem acetylsauren Bleioxyd, aber nicht von Gerbsäure getrübt.

Fagin.

Diese Basis ist von Zanon aus den Bucheln, den Früchten von Fagus sylvatica, ausgezogen worden, wonach sie ihren

Namen erhalten hat. Die Bucheln werden von ihren Schalen befreit, zerstofsen, durch Pressen von Oel befreit, der Presskuchen zu Pulver gerieben, und dieses mit Wasser ausgekocht. Die Lösung sieht emulsionsartig aus in Folge eines Restes vom Oel. Man vermischt sie mit Kalihydrat, verdunstet sie damit im Wasserbade bis zur Trockne und zieht den Rückstand mit kaltem Spiritus aus, worauf die erhaltene Lösung zur Trockne verdunstet wird. Wasser zieht aus dem Rückstande das Fagin aus und färbt sich gelb. Nach der Verdunstung des Wassers bleibt es in Gestalt einer schön gelben, zähen Masse zurück, welche einen eigenthümlichen süfslichen Geschmack besitzt und alkalisch reagirt. Seine Lösung in Wasser wird blasser gefärbt durch hinzugesetztes Ammoniak oder zweifach-kohlensaure fixe Alkalien. Mit Schwefelsäure bildet es ein graugelbes, in Prismen krystallisirendes Salz.

Hederin.

Vandamme und Chevallier haben angekündigt, dass sie in dem Samen von Epheu, Hedera Helix, eine neue Pflanzenbase gefunden haben, welche sie *Hederin* nennen. Sie wird aus dem zerstofsenen Samen durch Ausziehen mit saurem Wasser erhalten, indem man dann diesen sauren Auszug mit Kalkhydrat fällt, den Niederschlag mit Alkohol behandelt und aus der filtrirten Lösung den Alkohol wieder abdestillirt. Sie schmeckt sehr bitter, wie Chinin. Weiter ist nichts darüber angegeben worden.

Noch einige andere Körper, bei denen man basische Eigenschaften vermuthet, sollen bei den Pflanzenstoffen, woraus man sie erhält, oder in der Classe der eigenthümlichen krystallisirten Pflanzenstoffe, angeführt werden.

Zum Schluss will ich hier eine tabellarische Uebersicht von der Zusammensetzung der analysirten Pflanzenalkalien mittheilen, in der Ordnung, wie sich die Atome von Kohlenstoff und Wasserstoff in ihnen vermehren. Da es einige Bequemlichkeit hat, auch die Symbole in einer allgemeinen Uebersicht zusammengestellt zu haben, so werde ich die Symbole der Paarlinge hinzufügen. Das Uebrige ist in allen Symbolen für die Pflanzenalkalien gleich.

Name des Pflanzenalkali's.		Kohlenstoff und Wasserstoff.	Uebrige Grundstoffe.	Symbol des Paarlings.
Rhodallin	NH^3	C^6H^{10}	$C^2N^2S^2$	*rh*
Sinammin	»	C^8H^6	N^2	*sin*
Theobromin	»	C^9H^4	N^4O^2	*thb*
Naphtidin	»	$C^{10}H^4$		*nd*
Nicotin	»	$C^{10}H^{10}$		*nic*
Bibromlinanin	»	$C^{12}H^4$	Ƀr^2	*Ƀr li*
Nilanin	»	$C^{12}H^6$		*nil*
Chlornilanin	»	$C^{12}H^6$	Ȼl	*Ȼlnil*
Bromnilanin	»	$C^{12}H^6$	Ƀr	*Ƀrnil*
Nitronilanin	»	$C^{12}H^6$	$O\ddot{\ddot{N}}$	*nini*
Anilin und Picolin	»	$C^{12}H^8$		*an, pic*
Thialdin	»	$C^{12}H^{26}$	S^4	*tld*
Selenaldin	»	$C^{12}H^{20}$	Se^4	*sld*
Toluidin	»	$C^{14}H^{12}$		*tol*
Sinapolin	»	$C^{14}H^{18}$	N^2O^2	*snp*
Theïn	»	$C^{16}H^{14}$	N^6O^4	*the*
Coniin	»	$C^{16}H^{24}$		*con*
Leukolin	»	$C^{18}H^{10}$		*lk*
Naphtalidin	»	$C^{20}H^{12}$		*nal*
Bichlorcinchonin	»	$C^{20}H^{14}$	Ȼl^2O	*Ȼlcin*
Bromcinchonin	»	$C^{20}H^{16}$	$\text{Ƀr}O$	*Ƀrcin*
Cinchonin	»	$C^{20}H^{18}$	O	*cin*
Chinin	»	$C^{20}H^{18}$	O^2	*qu*
Aricin	»	$C^{20}H^{18}$	O^3	*ar*
Cotarnin	»	$C^{25}H^{29}$	O^6	*cot*
Thebain	»	$C^{25}H^{22}$	O^3	*thb*
Harmin	»	$C^{27}H^{18}$	N^2O^2	*hmn*
Harmalin	»	$C^{27}H^{22}$	N^2O^2	*hml*
Furfurin	»	$C^{30}H^{18}$	N^2O^6	*fur*
Atropin	»	$C^{34}H^{40}$	O^6	*atr*
Codein	»	$C^{35}H^{34}$	O^5	*cod*
Morphin und Bebirin	»	$C^{35}H^{34}$	O^6	*mph, be*
Chelin	»	$C^{36}H^{26}$	O^8	*chl*
Chelidonin	»	$C^{40}H^{34}$	N^4O^6	*chd*
Pikramin	»	$C^{42}H^{30}$	O^4	*pkr*
Berberin	»	$C^{42}H^{30}$	O^9	*bbr*
Chlorstrychnin	»	$C^{44}H^{36}$	$N^2\text{Ȼl}^3O^4$	*Ȼlstr*
Strychnin	»	$C^{44}H^{42}$	N^2O^4	*str*
Brucin	»	$C^{44}H^{44}$	N^2O^7	*bru*
Lophin	»	$C^{46}H^{28}$	N^2	*lo*
Narcotin	»	$C^{46}H^{44}$	O^{14}	*nrc*
Jervin	»	$C^{60}H^{84}$	N^2O^5	*jer*

NEUTRALE PFLANZENSTOFFE.

Die Pflanzenstoffe, welche nicht zu den beiden vorhergehenden Abtheilungen gerechnet werden können, nennen wir im Allgemeinen neutrale, wiewohl ein grofser Theil derselben eine gewisse Neigung besitzt, sich mit unorganischen Oxyden und besonders mit den basischen davon zu vereinigen. So ist z. B. ein grofser Theil der Harze bis zu dem Grade elektronegativ, dass sie selbst Alkalien neutralisiren können. Zucker, Stärke, Gummi und überhaupt ein grofser Theil von den Körpern, welche zu den neutralen gezählt werden, lassen sich mit Alkalien, Erden und mit Metalloxyden vereinigen, ohne dass man jedoch sagen kann, dass die Base durch sie neutralisirt worden sei. Die Benennung neutral muss also nicht in ihrer strengen Bedeutung genommen werden, sondern sie bedeutet eigentlich nur, dass diese Körper weder offenbar Säuren noch Basen sind. Man pflegt sie auch indifferente zu nennen, aber dieses Wort ist weniger richtig, und die Benennung neutral, von neuter, keins von beiden, ist passender.

Diese neutralen Pflanzenstoffe machen, einem grofsen Theil nach, Gruppen von unter einander ähnlichen Körpern aus, welche, gleichwie lebende organische Körper, in Genera mit ihren Species zusammengestellt werden können. Solche mit Genera zu vergleichende Gruppen sind Zucker, Stärke, Gummi, fette Oele, flüchtige Oele, Harze, Farbstoffe u. s. w. Aber einer gewissen Anzahl von Pflanzenstoffen fehlen solche generische Uebereinstimmungen mit anderen, so dass sie nur conventionell zusammengestellt werden können. Dahin gehört eine Menge, theils krystallisirter, theils amorpher Körper, welche in Pflanzen vorkommen, von denen es aber doch, wenn sie alle bekannt wären, möglich sein würde, sie in ähnliche Genera mit ihren Species zusammen zu stellen. In die Pflanzenchemie gehören aufserdem sehr viele Verwandlungsproducte, welche nur ausnahmsweise zuweilen in lebenden Körpern angetroffen werden, und von denen verschiedene solche Genera bilden, wie z. B. die Aetherarten.

Es ist in der That keine leichte Sache, alle diese Körper auf eine solche Weise zu ordnen, dass dadurch die Auffassung der Wissenschaft für den Leser klarer und das Gedächtniss unterstützt wird. Ein solcher Zweck hat mich jedoch bei der Anordnung geleitet, die ich hier gewählt habe. Wenn es mir dabei nicht so geglückt ist, wie ich es wünschte, so möge dies mit Schonung beurtheilt werden. Man kann gewiss nicht sagen, dass die organische Chemie auch nur zur Hälfte entwickelt sei, und doch ist die Masse des zu Ordnenden schon während der zwei Jahrzehenden, in denen sie ein allgemeinerer Gegenstand der Bearbeitung gewesen ist, zu einem unermesslichen Vorrath gestiegen.

Nachdem wir nun den gröfseren Theil der hauptsächlichsten Pflanzensäuren und Pflanzenalkalien betrachtet haben, bietet sich, als diesen am nächsten stehend, eine Klasse von wirklich neutralen Körpern, die Säuren enthalten, verbunden mit organischen Oxyden, welche eine Art von Basen ausmachen, deren Darstellung in isolirter Gestalt uns jedoch noch nicht geglückt ist. Die Zusammensetzungsart dieser Verbindungen ist also der der Salze ähnlich, aber durch ihre chemischen Eigenschaften unterscheiden sie sich so bedeutend davon, dass sie nicht als Salze angesehen oder so benannt werden können.

Für diese Klasse von organischen Körpern, welche sehr zahlreich ist, will ich die gemeinschaftliche Benennung *Halide*, von ἅλς, Salz, und εἰϑης, Form, anwenden, um dadurch die Aehnlichkeit ihrer Zusammensetzung mit der der Salze auszudrücken.

Halide.

Die Halide werden ausgemacht von den fetten Oelen und dem Fett aus Pflanzen und Thieren, von sogenannten Aetherarten, welche Säuren mit Weinalkohol, Holzalkohol, Kartoffelfuselöl und mit Aceton hervorbringen, und endlich von den neutralen Verbindungen, welche von Salpetersäure mit verschiedenen organischen Stoffen hervorgebracht werden, wobei die Säure aus dem organischen Stoffe ein Oxyd von einem zusammengesetzten Radical hervorbringt, mit dem sich die Salpetersäure oder salpetrige Säure zu einem völlig neutralen Körper ver-

einigt, worin sich jedoch die Gegenwart der Säure durch eine stärkere oder schwächere und mit Entwickelung von Stickoxydgas verbundene Verpuffung offenbart, womit ein solcher Körper beim Erhitzen augenblicklich zerstört wird.

Aehnliche Verbindungen mit anderen Säuren, als mit Salpetersäure, sind zwar noch nicht bekannt geworden, aber dies kann davon herrühren, dass andere Säuren nicht eben so leicht, wie die Salpetersäure, die organischen Körper durch Oxydation umzusetzen vermögen, um das Oxyd zu bilden, welches sich mit der Säure vereinigen soll.

Will man die Analogie mit Genera und Species bei der Eintheilung der Halide anwenden, so bestimmt das basische Oxyd das Genus und die Säuren die Species, gleichwie bei den Salzen. Aber in den salpetersauren oder salpetrigsauren Haliden können die Basen von sehr ungleicher Beschaffenheit sein, und da wir keine Verbindungen davon mit anderen Säuren kennen, so muss das Genus bei ihnen von der Säure bestimmt werden, gleichwie wir bei den unorganischen Salzen besondere Genera von den Salzen einer jeden Säure machen können, wo die Species von den Basen bestimmt wird.

Die Halide stimmen darin unter sich überein, dass stärkere Basen nicht dieselbe Wirkung auf sie ausüben, wie auf Salze. Die Hydrate der Alkalien bemächtigen sich zwar der Säure, aber dies geschieht sehr langsam und selten ohne Unterstützung von Wärme. Die Zersetzung ist mehr einer allmälig vor sich gehenden Verwandlung ähnlich, und sie ist in der That eine solche, weil das basische Oxyd, welches frei, oder doch wenigstens in Gestalt eines Hydrats erhalten werden müsste, sich mit den Bestandtheilen von Wasser vereinigt und dadurch in einen anderen Körper verwandelt wird, der keine basische Eigenschaften mehr besitzt und welcher sich nicht mit Säuren vereinigen lässt, um damit den Körper wieder zu bilden, woraus er entstanden ist. Diese Art von Verwandlung, wobei sich ein organischer Körper die Bestandtheile von Wasser incorporirt, in demselben Verhältnisse, wie sie in dem letzteren enthalten sind, oder umgekehrt, wo Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnisse aus einem Körper abgeschieden werden, um einen anderen zu bilden, welcher sehr verschiedene Eigenschaften besitzt, macht einen Hauptact in den Processen innerhalb lebender Körper aus;

aber sie findet nicht blofs unter dem Einfluss des Lebens statt, sondern auch bei Einwirkungen zwischen Körpern von organischer Zusammensetzungsart aufserhalb desselben, mit und ohne Einwirkung katalytischer Einflüsse.

Dass der Körper, welcher bei der Zersetzung der Halide durch stärkere Basen abgeschieden wird, nicht derselbe ist, wie er in dem Halid enthalten war, wird durch die Analyse des letzteren dargelegt. Addirt man das Gewicht des abgeschiedenen Körpers zu dem der erhaltenen Säure, berechnet in wasserfreier Form, so erhält man eine gröfsere Summe, als das Gewicht des zur Analyse angewandten Halids. Wenn die Zusammensetzung des Halids seinen Grundstoffen nach bestimmt und sein Atomgewicht nach dem der Säure berechnet wird, so erhält man die Zusammensetzung und das Atomgewicht des basischen Oxyds dadurch, dass man die Grundstoffe und das Atomgewicht der Säure von denen des Halids abzieht. Die Zusammensetzung und das Atomgewicht dieser basischen Oxyde ist also bekannt, wiewohl wir sie nicht in isolirter Form oder als Hydrate darstellen können. Wenn man dann den Körper analysirt, welcher sich bei der Abscheidung des basischen Körpers gebildet hat, so erkennt man, wie viel Wasserstoff und Sauerstoff er in dem Verwandlungs-Augenblicke aufgenommen hat, was stets mit der Gewichtsvermehrung bei der Analyse der Halide durch Zersetzung mit Alkali übereinstimmt. Der gewöhnlichste Fall besteht darin, dass 1 At. von dem basischen Oxyd die Bestandtheile von 1 At. Wasser aufnimmt. Aber wir haben auch ein Beispiel, wo 2 At. von dem basischen Oxyd, mit den Bestandtheilen von 3 At. Wasser vereinigt, 1 At. von dem neuen Körper ausmachen, und dieses findet mit dem basischen Körper in den fetten Oelen, dem sogenannten Lipyloxyd, statt.

Die Ursache der Schwierigkeit, mit welcher sich Alkalien die Säure aus den Haliden aneignen, liegt ohne Zweifel in der eigenthümlichen und von der der Salze verschiedenen Weise, nach welcher die Bestandtheile der Säure und der Base in den Haliden mit einander verbunden sind. Etwas Aehnliches finden wir in den Verbindungen unorganischer Basen mit der Trithionsäure und der Tetrathionsäure wieder, welche beim Vermischen mit stärkeren Säuren nicht sogleich zersetzt werden, sondern erst nach einer Weile das Alkali

verlieren, wobei dann diese Säuren sogleich in schweflige Säure und in Schwefel zerfallen.

I. Klasse der Halide:

Die Fettarten.

1. Verbindungen des Lipyloxyds mit Säuren.

Diese werden ausgemacht von fetten Oelen und Fett- oder Talgarten, sowohl aus dem Pflanzenreich als auch aus dem Thierreiche, mit Ausnahme des Wallraths (Sperma Ceti) und der Wachsarten, welche andere basische Oxyde enthalten.

Die Zusammensetzungsart der Oele und Fettarten wurde von Chevreul entdeckt. Seit den ältesten Zeiten kannte man die Bereitung der Seife. Plinius d. Aelt. erwähnt dieser Verbindung unter dem Namen *Sapo*, welchen man vom *Säpe* der alten Germanen herleitet. Galenus berichtet, dass die Römer die Bereitung von den Galliern gelernt, und dass die Germanen sie noch besser zu bereiten verstanden hätten. Als sich später die Chemie mit diesem Gegenstande zu befassen anfing, hielt man die Seife einfach für eine Verbindung von dem Alkali mit dem Oel, und in Folge dessen betrachtete Berthollet die Oele als eine Art saurer Körper. Scheele machte die Entdeckung, dass, wenn man Baumöl im Sieden mit Bleioxyd zu Pflaster vereinigt, wobei immer ein wenig Wasser zugesetzt werden muss, sich dieses Wasser in einen zuckersüfsen Syrup verwandelt, welchen er Principium dulce oleorum nannte, was dann mit *Oelsüfs* übersetzt wurde. Aber die organische Chemie war damals noch blofs ein Gegenstand für zerstreute und selten vorgenommene Untersuchungen, und die Entstehung von Oelsüfs bei dieser Operation blieb unerklärt, bis Chevreul seine Aufmerksamkeit darauf richtete.

Er fand, dass, wenn man Seife in vielem Wasser auflöst, eine trübe Lösung erhalten wird, welche beim Umrühren eine Menge von äufserst feinen, glimmernden Schuppen zeigt, die im auffallenden Sonnenschein sehr glänzend sind. Er sammelte diese Schuppen, welche nach dem Trocknen auf dem Filtrirpapier eine zusammenhängende, stark perlmutterglän-

zende Scheibe bildeten. In Bezug hierauf nannte er den so erhaltenen Körper Margarin, von Margarita, Perle. Als er dieses Margarin mit Salzsäure kochte, schied sich auf der Flüssigkeit ein fettes Oel ab, welches beim Erkalten zu einem krystallinischen Fett erstarrte, und in der filtrirten sauren Flüssigkeit fand er nach dem Verdunsten Chlornatrium. Das feste, durch Waschen gehörig von Salzsäure befreite Fett behielt dennoch die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen, und erwies sich als eine eigenthümliche Säure, welche mit Basen verbunden werden konnte und welcher er den Namen Margarinsäure gab. So begann er 1813 eine Untersuchung der Producte von der Seifenbildung, die er 10 Jahre lang mit Ausdauer fortsetzte, und die an Genauigkeit und Reichthum an gründlichen Schlussfolgen alles übertraf, was die organische Chemie bis dahin aufzuweisen hatte. Er entdeckte dabei nicht weniger als 9 vorher unbekannte Säuren, welche in fetten Oelen und Fetten von Pflanzen und Thieren durch ein organisches Oxyd neutralisirt enthalten sind, und wovon jede eine besondere Art von Oel oder festem Fett bildet, und es glückte ihm, mehr oder weniger vollständig jede besondere Art zu scheiden.

Als er aus diesen Fettarten die Säure mit Alkali auszog, und sie dann mit einer stärkeren Säure, z. B. mit Schwefelsäure, aus der Auflösung abschied, fand er, dass die Flüssigkeit aufser dem schwefelsauren Salze stets Oelsüfs enthielt, welches dann ebenfalls der Gegenstand seiner Untersuchung wurde.

Er zog aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass die Oele Verbindungen seien von eigenthümlichen fetten Säuren, neutralisirt durch einen organischen, sauerstoffhaltigen Körper, dass ein jedes Oel oder Fett aus zwei oder mehreren von solchen neutralen Verbindungen der fetten Säure mit dem organischen Oxyd gemengt sei, und dass der Unterschied zwischen den verschiedenen Oelen theils in der Verschiedenheit der fetten Säuren und theils, wenn diese Säuren dieselben sind, in dem ungleichen Verhältnisse begründet sei, in welchem die neutralen Verbindungen derselben gemengt sind.

Vier von den von ihm entdeckten fetten Säuren waren, wiewohl er sie in höheren Temperaturen flüchtig fand, dies doch so wenig, dass sie sich nicht mit Wasser überdestilliren

liefsen; diese nannte er *Margarinsäure, Stearinsäure, Oelsäure* und *Cetinsäure.* Die übrigen fünf konnten mit Wasser überdestillirt werden, und diesen gab er den gemeinschaftlichen Namen *flüchtige fette Säuren,* und den einzelnen die Namen *Buttersäure, Phocensäure, Capronsäure, Caprinsäure* und *Hircinsäure.*

Aus allen von ihm untersuchten Fetten, flüssigen oder festen, mit Ausnahme von Wallrath, schied Alkali das Oelsüfs ab, welches er *Glycerin* nannte. Aus dem Wallrath dagegen schied Alkali einen in Wasser unlöslichen, fettartigen Körper ab, welchen er *Aethal* nannte. Die neutralen Verbindungen der fetten Säuren mit dem organischen Oxyd, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest sind, nannte er *Stearin,* von *στέαρ,* Talg, und diejenigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, *Elain,* von *ἔλαιον,* Oel.

Auf diese Weise war nun die Bahn zu einer richtigeren Kenntniss der Zusammensetzungsart der fetten Körper gebrochen und für weitere Forschungen eröffnet. Seitdem Chevreul 1823 seine *Recherches sur les corps gras* herausgegeben hat, ist die Anzahl der Säuren, welche aus fetten Körpern erhalten werden, mehr als vervierfacht worden.

Chevreul analysirte mit aller Genauigkeit die Körper, welche er entdeckte, und bestimmte ihr Atomgewicht. Dies glückte bei einigen, wurde aber nicht völlig richtig für alle. Die directen Resultate seiner Analysen fielen im Allgemeinen richtig aus, aber in der Zeit, wo sie angestellt wurden, berechnete man das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 76,462, anstatt zu 75,12, und da der Kohlenstoffgehalt dieser Körper im Allgemeinen 76,5 Procent übersteigt, so war es klar, dass die Analyse wenigstens $1\frac{1}{3}$ Proc. Kohlenstoff mehr geben musste, als der analysirte Körper enthielt, und derselbe Fehler musste auch auf das berechnete Resultat influiren, wodurch der gefundene Wasserstoffgehalt gegen die Rechnung zu hoch und der Sauerstoffgehalt, bestimmt aus dem Verlust, zu klein ausfiel.

Bei der Bestimmung der Quantitäten von fetten Säuren und von Glycerin, welche bei der Verseifung einer bestimmten Gewichtsmenge von Fett oder Oel erhalten wurden, überstiegen sie um $4\frac{1}{2}$ bis $5\frac{1}{2}$ Proc. das Gewicht des angewandten Fetts oder Oels. Diesen Umstand erklärte Chevreul so, dass sowohl die Säure als auch das Glycerin, wiewohl

in völlig ausgetrocknetem Zustande gewogen, mit Wasser chemisch verbunden seien, welches nicht ausgetrieben werden könne und welches den bemerkten Gewichts-Ueberschuss veranlasse. Diese Erklärung hat sich auch als richtig erwiesen. Aber Chevreul nahm es als ausgemacht an, dass das Glycerin als solches in dem Fett oder Oel enthalten gewesen sei, und dass die Ursache, warum es sich nicht wieder mit der Säure vereinigen lasse, darin liege, dass sowohl die Säure als auch das Glycerin eine gröfsere Vereinigungskraft zu Wasser, als gegenseitig zu einander hätten. Zu jener Zeit war das Verhalten noch unbekannt, dass ein organisches basisches Oxyd in dem Augenblick, wo es in Berührung mit Wasser in Freiheit gesetzt wird, durch dieses in einen anderen Körper verwandelt werden kann. Viele Versuche wurden gemacht, um reine Stearin- und Elainarten genau zu analysiren und um in den Resultaten die relative Anzahl von Atomen zu finden, welche von 1 At. wasserfreiem Glycerin, verbunden mit 1 At. von der fetten Säure, vorausgesetzt wird; aber dies wollte niemals glücken. Zuletzt fand Stenhouse bei einer Analyse des Stearins aus Palmöl, dass, wenn man 1 At. von der diesem Fett eigenthümlichen Säure, der Palmstearinsäure, von dem durch Analyse gefundenen Resultate abzieht, C^3H^4O übrig bleibt, was er für die wahre Zusammensetzung des Clycerins erklärte. Nachdem dann mehrere Stearinarten mit einem ähnlichen Resultat analysirt worden waren, suchte ich darzulegen, dass der aus C^3H^4O zusammengesetzte Körper nicht als Glycerin betrachtet werden könne, sondern dass er in dem Oel und Fett das basische Oxyd ausmacht, womit die fetten Säuren neutralisirt worden sind, und dass Glycerin daraus gebildet wird, wenn man es in Berührung mit Wasser in Freiheit setzt, wobei 2 At. von dem basischen Oxyd sich mit den Bestandtheilen von 3 At. Wasser zu 1 At. Glycerin vereinigen. Für das basische Oxyd schlug ich den Namen *Lipyloxyd* von λίπος, Fett, vor.

Die Oele aus dem Pflanzenreich bestehen aus Gemengen von festem Fett, Stearin, mit flüssigem Fett, Elain, welches das Stearin gelöst enthält, welches aber in niedrigen Temperaturen nicht in derselben Menge aufgelöst erhalten werden kann, daher sie bei einer langsamen Abkühlung bis zu einem gewissen Grade anfangen, Stearin in Körnern abzusetzen, und bei

noch stärkerer Abkühlung ganz zu erstarren. Beim raschen Abkühlen bis zu der Temperatur, worin sich das Stearin durch langsames Abkühlen in Körnern absetzt, erstarren sie häufig zu einer nicht mehr flüssigen, weichen Masse. Verschiedene Pflanzenöle enthalten so viel Stearin, dass sie bei gewöhnlichen Lufttemperaturen fest bleiben, aber es fehlt ihnen darum doch nicht ein Gehalt an Elain, der jedoch zu geringe ist, um sie flüssig zu machen. Mehrere von diesen Pflanzenstearinen enthalten eigenthümliche feste fette Säuren, aber die meisten Pflanzenöle, sowie auch die meisten flüssigen oder halbfesten Fette thierischen Ursprungs enthalten das Lipyloxyd mit Margarinsäure und mit einer flüssigen fetten Säure verbunden, welche in den nicht trocknenden Oelen verschieden von der der trocknenden Oele ist. Diese fetten Säuren sind die am allgemeinsten vorkommenden. Hartes Thierfett, Talg, enthält aufserdem noch eine dritte fette Säure, welche fester und schwerer schmelzbar ist, als jene, und welche Talgsäure genannt wird. Sie ist im Pflanzenreiche bis jetzt nur in dem festen Cacaoöl gefunden worden.

Wir wollen nun zunächst die bis jetzt bekannt gewordenen fetten Säuren und darauf das Lipyloxyd uud seine Verbindungen betrachten.

A. Fette Säuren, welche sich bei der Destillation mit Wasser nicht verflüchtigen lassen.

Margarinsäure *(Acidum margaricum).*

Diese Säure kommt unter den festen fetten Säuren am allgemeinsten vor. Sie ist sowohl in trocknenden als auch in nicht trocknenden Oelen und in dem Fett der Thiere enthalten, und wird stets von einer flüssigen fetten Säure begleitet. Um sie aus einem Pflanzenöle oder einem Thierfett zu erhalten, worin nicht gleichzeitig Talgsäure vorkommt, beginnt man damit, das Elain so viel als möglich durch Abkühlung des Oels oder Fetts abzuscheiden, presst das Elain gut aus und kocht dann das ausgepresste feste Fett mit einer Lauge von kaustischem Kali, welche $1/5$ vom Gewicht des angewandten festen Fetts Kali enthält, bis das Fett vollkommen aufgelöst

ist. Die Masse wird dann mit mehr Wasser verdünnt und eine concentrirte Lösung von Kochsalz hinzugefügt, so lange dadurch noch etwas abgeschieden wird. Das Kochsalz wechselt die Basis mit dem neu entstandenen margarinsauren Salze aus, wobei sich margarinsaures Natron ausscheidet, welches in einer Lösung von Kochsalz unauflöslich ist. Die Lösung wird von der festen Seife abgegossen, diese von Neuem in Wasser aufgelöst und daraus durch Kochsalz wieder abgeschieden, worauf man sie durch Auspressen von der Mutterlauge befreit, im Wasserbade scharf austrocknet, zerbröckelt und 24 Stunden lang mit der doppelten Gewichtsmenge Alhohols bei + 15° bis + 16° macerirt, welcher ölsaures Natron, Kochsalz und Glycerin auszieht, in so weit diese noch darin zurückgeblieben sind. Nach dem Abwaschen mit kaltem Alkohol hat man nun margarinsaures Natron, welches noch nicht völlig frei von ölsaurem Natron ist. Chevreul löste es in seiner 200fachen Gewichtsmenge siedenden Alkohols auf und liefs es beim Erkalten wieder daraus anschiefsen. Diese Krystallisation wurde mehrere Male wiederholt, bis das Salz beim Zersetzen mit Salzsäure bei + 70° eine Säure gab, welche erstarrte, wenn ein hineingesenktes Thermometer + 60° zeigte.

Diese Bereitungsmethode kann jedoch bedeutend abgekürzt werden, wenn man direct eine aus Baumöl bereitete Marseiller Seife anwendet, bei deren Fabrikation kein Talg zugesetzt worden ist, dessen Talgsäure die Operation bedeutend erschweren würde. Diese Seife wird in siedendem Wasser aufgelöst und die Lösung mit Chlorcalcium niedergeschlagen. Der Niederschlag ist ein Gemenge von margarinsaurem und ölsaurem Kalk. Nach gehörigem Auswaschen und Trocknen wird er zerrieben und kalt mehrere Male mit Aether behandelt, bis dieser nichts mehr auszieht. Der Aether löst den ölsauren Kalk auf und lässt ihn beim Abdestilliren zurück. Was der Aether ungelöst znrücklässt, ist margarinsaure Kalkerde, welche durch Salzsäure zersetzt wird, die man im Ueberschuss zusetzt und mit der man das Gemische über + 60° erhitzt, so dass die Margarinsäure schmilzt und oben auf schwimmt. Nach dem Erkalten nimmt man sie aus der Flüssigkeit, spült sie mit kaltem Wasser ab und schmilzt sie ein paar Mal mit Wasser, um Salzsäure und Chlorcalcium völlig daraus zu entfernen.

Man kann auch die Auflösung des Gemisches von margarinsaurem und ölsaurem Alkali mit einem Bleisalz ausfällen, darauf das ölsaure Bleioxyd aus dem gewaschenen und getrockneten Niederschlage mit Aether ausziehen, und dann das margarinsaure Bleioxyd mit einem siedenden Gemisch von Alkohol und starker Salzsäure zersetzen, wobei Chlorblei unaufgelöst bleibt, während sich die Margarinsäure in dem siedenden Alkohol auflöst, welcher, wenn man ihn dann sogleich abfiltrirt, die Margarinsäure in Krystallen absetzt. Die Krystalle werden mit Wasser gewaschen, um Alkohol und Salzsäure davon zu entfernen. Man kann auch die heiſse Alkohollösung mit warmem Wasser vermischen und darauf den Alkohol abdestilliren, wobei sich die Margarinsäure flüssig auf dem Wasser ansammelt, welches daraus die Salzsäure ausgezogen hat.

Die sicherste Methode, Margarinsäure leicht und rein in Menge zu erhalten, besteht darin, dass man das Gemenge von Margarinsäure und Talgsäure destillirt, woraus die sogenannten Stearinlichter fabricirt werden, und wozu man solche Lichter anwenden kann, nachdem sie durch Schmelzen von ihrem Docht befreit worden sind. Die Talgsäure wird durch die trockene Destillation in ein flüchtiges Oel und in Margarinsäure verwandelt. Die letztere verändert sich wenig bei der Destillation. Ist noch ein Rest von Oelsäure darin enthalten, so wird er dabei vollständig zersetzt. Das Destillat ist dann ein Gemenge von Margarinsäure mit flüchtigen Oelen, welche mit Wasser davon abdestillirt werden können. Die dabei zurückbleibende Margarinsäure wird in einer siedenden Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron aufgelöst, die Lösung, wenn sie noch einen Geruch nach den flüchtigen Oelen zeigt, gekocht, bis dieser Geruch verschwunden ist, und dann siedend mit im geringen Ueberschuss hinzugesetzter Salzsäure zersetzt, worauf man die abgeschiedene, geschmolzene Säure nach der oben angegebenen Methode auswäscht.

Die Margarinsäure, so wie sie nach diesem Verfahren erhalten wird, bildet eine farblose, im Bruche kystallinische Masse, ist geruchlos und geschmacklos. Sie schieſst aus ihrer Lösung in siedendem Alkohol, wenn man sie rasch abkühlt, in glänzenden Blättern oder Schuppen an. Lässt man sie aber sehr langsam erkalten, so dass sich die Krystalle in

einer noch etwas höheren Temperatur ausbilden können, so erhält man feine Nadeln, die sich nach allen Richtungen durchkreuzen, welche aber nur einen schwachen Glanz haben. Ihr Schmelzpunkt ist + 60°, und sie nimmt dann beim Erkalten krystallinische Textur an. Ihr Siedepunkt ist nicht bestimmt worden. Er ist hoch, und die Säure destillirt unverändert über, wenn man den Luftwechsel verhindert. Hat aber die Luft während der Destillation Zutritt, so wird das Destillat gelblich und es bleibt ein wenig Kohle in der Retorte zurück. Sie ist wenig oder nicht löslich in Wasser, man giebt sie als ganz unauflöslich an. In wasserfreiem Alkohol ist sie sehr auflöslich, aber sie löst sich um so weniger darin auf, je wasserhaltiger derselbe ist. Daher eignet sich ein wasserhaltiger Alkohol besser für die Krytallisation der Säure, weil dann sehr wenig von dieser in der erkalteten Lösung zurückbleibt. Von Aether wird sie leicht aufgelöst und sie bleibt nach dessen Verdunstung krystallisirt zurück.

Die Margarinsäure kann nur in wasserhaltiger Form dargestellt werden. Sie reagirt stark sauer auf feuchtes Lackmuspapier, besonders ihre Lösung in Alkohol. Sie ist eine nicht sehr starke Säure, zersetzt kohlensaure Alkalien in der Kälte nicht weiter als bis zu zweifach-kohlensaurem und zweifach-margarinsaurem Alkali, aber in der Wärme treibt sie die Kohlensäure so aus, dass sich ein neutrales margarinsaures Alkali bildet.

Die Zusammensetzung der Margarinsäure wurde von Chevreul bestimmt durch Versuche, welche richtige Resultate gaben, aber deren Berechnung aus den oben angeführten Gründen zu fehlerhaften Atom-Verhältnissen führten. Die richtigen Atomzahlen wurden von Varrentrapp ausgemittelt und dann von Bromeis und Gottlieb bestätigt. Sie analysirten sowohl die wasserhaltige Säure als auch ihr wasserfreies Silbersalz und ihre Aethyloxyd - Verbindung. Sie besteht aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	34	78,204	34	75,602
Wasserstoff . .	66	12,610	68	12,560
Sauerstoff . .	3	9,186	4	11,838

Atomgewicht = 3265,92. $C^{34}H^{66}O^{3}$ = $\bar{M}$gr. Die krystal-

lisirte Säure ist $\dot{H} + \overline{M}gr$, hat 3378,40 Atomgewicht und einen Wassergehalt von 3,329 Proc.

Ein grofser Theil der fetten Säuren bietet das merkwürdige Verhältniss dar, dass sie im wasserhaltigen Zustande eine doppelt so grofse Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten, als von Kohlenstoff, d. h. eine gleiche Anzahl von Aequivalenten beider Grundstoffe, so dass im wasserfreien Zustande die Atome des Kohlenstoffs die Anzahl der Wasserstoff-Aequivalente nur um 1 übersteigen. Die Anzahl der Atome von Kohlenstoff und Wasserstoff in diesen Säuren ist so grofs, dass man sich wohl schwerlich ein organisches Radical vorstellen kann, welches eine so grofse Anzahl von Grundstoffatomen enthält. Sie scheinen also Paarlinge von Kohlenstoff und Wasserstoff zu enthalten, welche sich dem eigentlichen Radical hinzufügen. Wir werden aufserdem bei ihren Verbindungen mit unorganischen Basen eine so allgemeine Uebereinstimmung in den Eigenschaften und Verhältnissen kennen lernen, dass man sich schwerlich der Vermuthung enthalten kann, das eigentliche Saure werde darin entweder von ein und derselben Säure oder von einigen wenigen ausgemacht, und der Unterschied zwischen ihnen sei in den Paarlingen und in einer verschiedenen Anzahl derselben begründet.

Margarinsaure Salze. Diese Säure bildet mit unorganischen Basen eigenthümliche Salze, welche man als Prototype für die Salze der fetten Säuren mit denselben Basen im Allgemeinen betrachten kann. Ihre Auflösung in Wasser findet nur mit denen statt, welche eine alkalische Basis enthalten, und diese Lösung hat eine gewisse Zähigkeit, so dass, wenn man sie quirlt oder schüttelt, sie Luftblasen bildet, umgeben mit einer Haut von der Flüssigkeit, welche sich lange erhalten ohne zu zerplatzen, so dass sich das Ganze zuletzt in eine Schaummasse verwandeln lässt. Auf dieser Eigenschaft, dem sogenannten Schäumen, beruht das gewöhnliche Kinderspiel, mit einer Thonpfeife Seifenblasen zu blasen, welche sich rund und unversehrt davon trennen lassen und in der Luft schweben. Die neutralen Salze mit alkalischer Basis reagiren auf Lackmuspapier alkalisch. Die Margarinsäure und die fetten Säuren im Allgemeinen haben eine so grofse Neigung, zweifachsaure Salze zu bilden, dass man nur die Lösung der neutralen mit Wasser stark zu verdünnen braucht, um

das zweifachsaure Salz in feinen schimmernden Schuppen auszufällen und eine schwache Lösung von freiem Kali zu bekommen, welches nur sehr wenig neutrales Salz aufgelöst enthält. Auf diesem Umstande beruht die Anwendung der Seife zum Waschen: die Seife ist eine neutrale Verbindung von Kali und Natron mit fetten Säuren; beim Waschen wird das Natron theils frei in der Lösung, so dass es als Lösungsmittel auf die Unreinigkeiten wirkt, theils üben mehrere von diesen die Wirkung einer schwachen Säure aus, so dass sie noch mehr von dem zweifachsauren Salz der fetten Säuren hervorbringen, und theils wirkt der noch unzerstörte Theil von den neutralen Salzen als Lösungsmittel für fette Stoffe.

Die neutralen Salze von Alkali mit Margarinsäure sind löslich in reinem Wasser, besonders wenn dieses warm ist, und diese Lösung gelatinirt beim Erkalten. Sie lösen sich sehr wenig in kaltem Alkohol, aber mehr in siedendem, woraus sie dann beim Erkalten in Krystallen wieder anschiefsen. In Aether sind sie dagegen unauflöslich.

Mit Erden und Mettalloxyden bildet die Margarinsäure unlösliche Salze, von denen viele in Alkohol löslich, alle aber in Aether unlöslich sind.

Die margarinsauren Salze schmelzen ziemlich leicht und werden in stärkerer Hitze zersetzt, wobei sie flüchtige Oele liefern und eine kohlige Masse zurücklassen, welche die Basis enthält, je nach der verschiedenen Natur, frei oder reducirt oder mit Kohlensäure verbunden.

Margarinsaures Kali. a) *Neutrales,* $\dot{K}\overline{Mgr}$, wird erhalten, wenn die Säure in dem 10fachen ihres Gewichts kochenden Wassers, welches ein mit der Säure gleiches Gewicht Kalihydrat enthält, aufgelöst wird. Es setzt sich beim Erkalten in Körnern ab. In kochendheifsem Alkohol aufgelöst, erhält man es beim Erkalten in Schuppen von einigem Perlmutterglanz angeschossen, der sich indessen nach einiger Zeit, selbst in der Alkoholauflösung, verliert. Wird dieses Salz mit dem 10fachen Gewichte Wassers übergossen, so schwillt es darin auf und bildet eine durchscheinende Gallerte, die beim Erhitzen bis zu + 70° klar aufgelöst wird, bei 60° unklare Streifen zu zeigen anfängt, und damit langsam fortfährt, bis sie wieder bei + 15° Gallerte bildet. Von einer gröfseren Menge Wassers wird es in zweifach-margarinsaures Salz verwandelt. 100 Thle.

Alkohol von + 10° können 1,21 Th. Salz aufgelöst behalten. Werden 10 Th. Alkohol von 0,821 mit 1 Th. Salz gekocht, so löst es sich auf, die Auflösung gesteht bei + 43°, kann bei + 40°, ohne auszufliefsen, umgewendet werden, und wird bei + 38° vollkommen undurchsichtig. Aether löst dasselbe nicht auf, zieht aber ein wenig Margarinsäure aus. In wie weit dies von der Bildung eines basischen Kalisalzes abhängt, ist nicht untersucht worden. Aber die Fällung des neutralen Salzes durch Wasser, wobei zweifachsaures Salz gebildet wird, macht die Existenz von basischen Salzen mit alkalischer Basis nicht ganz unwahrscheinlich. Es verdient untersucht zu werden, wie weit sich das Vermögen des Aethers erstreckt, Margarinsäure aus dem Kalisalze auszuziehen, oder ob dies nur bei einer geringen und noch nicht bemerkten Einmengung von zweifachsaurem Salz stattfindet. Chevreul's Bemerkung, dass die Lösung des neutralen Salzes in Alkohol schwach sauer reagire, scheint auf so etwas hinzudeuten. Wird die Alkohollösung mit Wasser verdünnt, so verändert sich die Reaction in eine alkalische. Beim talgsauren Kali kommen wir darauf wieder zurück. In einer, bei + 12° im Maximum der Feuchtigkeit befindlichen Luft gelassen, ziehen 10 Thle. dieses Salzes 10,5 Thle. Feuchtigkeit an, ohne flüssig zu werden. b) *Zweifach-margarinsaures Kali*, $\dot{K}\overline{M}gr + \dot{H}\overline{M}gr$, erhält man aus Kaliseife durch Zersetzung des neutralen Salzes mittelst Wassers, und bildet kleine, perlmutterglänzende Schuppen. Kochendes Wasser nimmt daraus etwas Natron auf. 100 Thle. Alkohol von 0,834 lösen, bei + 67°, 31,37 Thle. von diesem Salze auf, behalten aber bei + 20° nur 0,31 Thle. aufgelöst. Wird die Auflösung in warmem Alkohol zu einer gröfseren Menge Wassers gemischt, so schlägt sich ein margarinsaures Salz mit gröfserem Säureüberschuss nieder.

Margarinsaures Natron. a) *Neutrales*, $\dot{Na}\overline{M}gr$, wird so wie das Kalisalz erhalten. Es schiefst aus einer warmen Auflösung in Alkohol in kleinen, halbdurchsichtigen Blättchen an. Es schmeckt nach einem Augenblick schwach alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt es. Kaltes Wasser wirkt wenig auf dieses Salz, selbst wenn 1 Thl. Salz mehrere Tage lang mit 600 Thln. Wassers übergossen stehen gelassen wird. In 10 Thln. + 80° warmen Wassers löst es sich vollständig auf. Bei + 57° wird die Auflösung unklar, und bei + 54° ist sie zu einer weifsen

Gallerte erstarrt. Auch mit dem 100fachen Gewichte Wassers sind die Erscheinungen dieselben. Das Wasser kann aus der erstarrten Masse, die ein Gemenge von neutralem Salz mit sehr wenigem sauren ist, ausgedrückt werden. Wird aber diese kochendheifse Auflösung mit vielem kalten Wasser vermischt, so wird das Salz zersetzt und scheidet zweifach-margarinsaures Natron ab. 20 Thle. kochendheifsen Alkohols lösen 1 Thl. neutrales Salz auf; bei + 72° fängt die Auflösung an unklar zu werden, bei + 62° fängt sie an zu gestehen, bei + 58° ist sie ganz erstarrt, und bildet eine gelatinöse Masse und keine Krystalle, wozu eine weit verdünntere Auflösung nöthig ist. Bei 100° behalten 100 Thle. Alkohol nur 0,38 Thle. trockenes margarinsaures Natron aufgelöst. 100 Thle. Aether ziehen aus dem Salze 0,17 Thle. Margarinsäure aus. Es gilt davon, was vom Kalisalz angeführt wurde. In mit Feuchtigkeit gesättigter Luft gelassen, nimmt dieses Salz bei + 12° höchstens 14 Thle. Feuchtigkeit auf 100 auf. b) *Zweifach*, $\dot{Na}\overline{M}gr + \dot{H}\overline{M}gr$, wird wie das entsprechende Kalisalz erhalten. Es bildet feine perlmutterglänzende Schuppen, schmilzt leicht, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Diese Lösung röthet Lackmuspapier, wird sie aber mit Wasser vermischt, so fällt ein Natronsalz mit gröfserem Ueberschuss an Säure nieder, der jedoch nicht seiner Quantität nach bestimmt worden ist, und die Flüssigkeit reagirt alkalisch.

Margarinsaures Ammoniumoxyd. a) *Neutrales*, $\dot{Am}\overline{M}gr$, wird erhalten, wenn man krystallisirte Margarinsäure mit kaustischem Ammoniak übergiefst, die Flasche verschliefst und 24 bis 48 Stunden lang stehen lässt. Die Säure vereinigt sich dann mit dem Ammoniumoxyd, ohne dass dadurch die Krystallschuppen sichtbar verändert werden, und das sie umgebende flüssige Ammoniak löst nicht eine Spur von dem Salz auf. Dieses Salz wird dann gut ausgepresst und es lässt sich nun in noch ungetrocknetem Zustande in einer gut verschlossenen Flasche unverändert aufbewahren. Löst man eine geringere Portion davon in der Wärme in einem schwächeren kaustischen Ammoniak auf, so schiefst sie beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen wieder an. Sättigt man aber die Lösung mit dem Salze, so gelatinirt sie beim Erkalten, gleichwie die Salze von Kali und Natron.

Bringt man krystallisirte Margarinsäure in einen Glaskol-

ben und leitet, nachdem sie darin mit sehr wenig Alkohol befeuchtet worden ist, einen Strom von trockenem Ammoniakgas durch den Kolben, so wird dasselbe absorbirt, bis sich das neutrale Salz gebildet hat. Wird der Kolben dann gelinde erhitzt, während der Strom von Ammoniakgas fortgesetzt wird, so dunstet der Alkohol ab und das Salz schmilzt. In einer noch etwas mehr erhöhten Temperatur sublimirt es sich. Dabei wird Wasser entwickelt, und da das Salz in Folge seiner Bereitung nicht mehr Wasser enthalten kann, als zur Verwandlung des Ammoniaks in Ammoniumoxyd erforderlich ist, so kann das Sublimat nicht unverändertes Salz sein. Es ist nicht genauer untersucht worden, aber es ist ziemlich deutlich, dass es ein Amid von der Margarinsäure sein muss, eine Verbindung, welche, als jene Beobachtung gemacht wurde noch unbekannt war, und auf welche wir weiter unten wieder zurückkommen.

b) *Zweifach*, $\dot{A}m\overline{M}gr + \dot{H}\overline{M}gr$, entsteht, wenn man das neutrale Salz in der Luft trocken werden lässt, wobei Ammoniak davon abdunstet und dieses Salz zurückbleibt in Gestalt einer geruchlosen, fettig anzufühlenden Masse, welche mit Kali oder Kalk Ammoniak entwickelt. Man erhält es krystallisirt, wenn die Auflösung des neutralen Salzes in warmem verdünnten Ammoniak in eine gröfsere Menge siedenden Wassers eingegossen wird, bei dessen Erkalten es dann in perlmutterglänzenden Schuppen anschiefst. Es bildet sich auch, wenn man das neutrale Salz mit kaltem Wasser schüttelt, wobei es sich in dieselben äufserst feinen schlimmernden Schuppen verwandelt, welche bei dem Verdünnen des Kali- oder Natronsalzes mit vielem Wasser gebildet werden. Es ist etwas löslich in siedendem Wasser.

Margarinsaure Erden und *Metalloxyde* sind unlöslich in Wasser und werden niedergeschlagen, wenn man eine warme Auflösung von dem neutralen margarinsauren Alkali mit einer warmen und nicht zu sehr verdünnten Lösung von einem Erd- oder Metallsalz vermischt. Die zweifach-margarinsauren Salze werden gebildet, wenn man die Lösung von neutralem margarinsauren Alkali zu einer siedenden, sehr verdünnten Lösung von einem Erd- oder Metallsalz mischt, welches im Ueberschuss vorhanden und vorher auf 1 At. Salz mit 1 At. freier Säure vermischt worden sein muss. Von den Metall-

oxyden, deren Salze gefärbt sind, z. B. Kupferoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Eisenoxyd, erhält das margarinsaure Salz die gewöhnliche Farbe der Salze des Oxyds, aber etwas blasser und das zweifach-margarinsaure Salz noch blasser als das neutrale. Ein grofser Theil von den neutralen Salzen löst sich in siedendem Alkohol, wiewohl selten in gröfserer Menge, und setzt sich daraus beim Erkalten wieder ab, zuweilen in feinen Schuppen. Die zweifachsauren Salze sind im Allgemeinen leichter löslich in Alkohol, als die neutralen. Aether löst nicht die margarinsauren Erd- und Metallsalze auf, aber er zieht den Säure-Ueberschuss aus den zweifach-margarinsauren Salzen aus und verwandelt sie dadurch in neutrale. Ein einziges Salz davon ist von Chevreul in seinen Einzelheiten studirt worden, nämlich

Margarinsaures Bleioxyd. a) *Neutrales*, $\dot{Pb}\overline{M}gr$. Um dieses Salz zu erhalten, schmilzt man 100 Thle. Säure mit 42 Thln. Bleioxyd zusammen; die Auflösung des Oxyds erfolgt leicht und die Verbindung fliefst wie Oel. Nach dem Ertarren bildet sie eine leicht zu puverisirende graue Masse. Ihr Schmelzpunkt ist bei 172°. Alkohol löst ungefähr 3 Proc. seines Gewichts auf, wenn man ihn mit dem gepulverten Salz kocht. Der ungelöst bleibende Antheil backt zusammen und ist in diesem Zustand kaum auflöslich. Aether löst in der Siedhitze $^1/_{100}$ seines Gewichts auf. Siedendes Terpenthinöl und Petroleum lösen es nach allen Proportionen auf und werden beim Erkalten gallertartig. Fällt man ein aufgelöstes margarinsaures Salz mit essigsaurem Bleioxyd, so schlägt sich das neutrale Salz in wasserhaltigem Zustand nieder; dieses schmilzt schon zwischen 75° und 80°, also viel leichter als das auf trockenem Wege gebildete Salz. b) *Zweifach*, $\dot{Pb}\overline{M}gr + \dot{H}\overline{M}gr$, entsteht durch Zusammenschmelzen von 100 Thln. Säure mit 21 Thln. Bleioxyd, wobei die Säure nur die Hälfte ihres Wassers verliert. Das geschmolzene Salz ist durchsichtig und gelblich, nach dem Erstarren weifs und leicht zu pulvern. Es schmilzt zwischen 75° und 81°. Es ist in 20 bis 30 Thln. siedenden Alkohols von 0,823 löslich; beim Erkalten setzt sich neutrales Salz ab, und die Hälfte der Säure des Salzes bleibt ohne Spur von Bleioxyd aufgelöst. Aether löst, selbst beim Sieden, nicht viel mehr als $^1/_{100}$ seines Gewichts auf. Kochendes Terpenthinöl und Petroleum lösen dieses Salz nach

allen Proportionen auf und setzen beim Erkalten neutrales Salz ab.

Das *basische* Salz kann nicht auf trockenem Wege erhalten werden, wahrscheinlich weil es nicht ohne Wassergehalt bestehen kann. Man erhält es durch Fällung mit basischem acetylsauren Bleioxyd. Es bildet eine weifse, spröde Masse. Beim Schmelzen verliert es viel Wasser, wird durchsichtig, und zerspringt nach dem Ertarren in Stücke. Es erweicht bei 100°, schmilzt aber erst bei ungefähr 120°. In Alkohol ist es wenig löslich; in heifsem Terpenthinöl und Petroleum löst es sich auf; die Auflösung gelatinirt beim Erkalten. Sie reagirt alkalisch. Nach Varrentrapp vereinigt sich ein Niederschlag von margarinsaurem Kali mit basischem acetylsauren Bleioxyd, wenn man ihn längere Zeit in einer Lösung von diesem Salz liegen lässt, mit dem basischen acetylsauren Bleioxyd zu einem Doppelsalz, welches nicht mehr schmilzt und welches aus $\dot{P}b^5 \overline{M}gr^2 + \dot{P}b^3 \overline{A}c$ besteht.

Verwandlungen der Margarinsäure. 1. Durch *Salzbilder. Chlor* und *Brom* wechseln, wenn man sie über geschmolzene Margarinsäure leitet, Wasserstoff aus, indem sich eine Wasserstoffsäure bildet, welche weggeht, während eine brom- oder chlorhaltige Margarinsäure entsteht, welche ihre Eigenschaft als Säure noch behalten hat, welche aber im Uebrigen, was ihre Zusammensetzung und anderen Eigenschaften betrifft, nicht weiter studirt worden ist.

2. Durch *concentrirte Schwefelsäure.* Die Margarinsäure wird von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, ohne sich zu schwärzen. Wasser scheidet sie aber in einem veränderten Zustande daraus wieder ab, worauf wir weiter unten wieder zurückkommen. In der Flüssigkeit findet sich keine gepaarte Schwefelsäure.

Fremy hat das Verhalten der Schwefelsäure zu Margarinsäure in ihrer Verbindung mit Lipyloxyd und gemengt mit ölsaurem Lipyloxyd studirt, in welchen Verbindungen sich diese Säuren noch im wasserfreien Zustande befinden, wodurch das Verhalten anders wird.

Man vermischt 2 Thle. Baumöl mit 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure, die tropfenweise unter gutem Umrühren hinzugefügt wird; fängt die Masse dabei an sich zu erwärmen, so unterbricht man das Zusetzen der Säure, kühlt das Gemische

ab und fährt dann mit dem Zumischen der Säure wieder fort, weil sich sonst Säure und Oel einander mit Entwickelung von schwefligsaurem Gas zersetzen. Nach beendigter Vermischung hat man eine zähe Masse, welche etwas gelber als Baumöl ist. Sie ist im Anfange nichts anderes als eine Lösung von Baumöl in Schwefelsäure, woraus das Baumöl durch Wasser gröfstentheils unverändert wieder abgeschieden wird. Lässt man aber die Lösung 24 Stunden lang stehen, so ist das Oel zersetzt und die Säure ist mit seinen Bestandtheilen andere Verbindungen eingegangen. Man vermischt sie dann mit ihrem doppelten Volum Wasser und schüttelt sie damit gut durch. Nach einiger Ruhe hat sich das Gemische in zwei Schichten getheilt, wovon die untere eine Lösung von freier Schwefelsäure in Wasser ist, gemengt mit einer gepaarten Schwefelsäure, welche das Glycerin zum Paarling hat und auf welche ich beim Glycerin wieder zurückkomme. Die obere hat die Form eines dicken Syrups und wird von Schwefelsäure ausgemacht, gepaart mit Margarinsäure und Oelsäure, oder mit Körpern, welche daraus durch Austritt von Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, wie sie Wasser bilden, entstehen. Diese gepaarten Schwefelsäuren sind in Wasser auflöslich, aber nicht in Wasser, welches mit einer gewissen Quantität Schwefelsäure vermischt ist.

Man entfernt die untere Schicht und kann dann die obere mit kleinen Mengen Wassers abwaschen, um die noch anhängende saure Flüssigkeit davon zu trennen. Wird dann mehr reines Wasser aufgegossen, so lösen sich die gepaarten Schwefelsäuren darin auf und können darauf sogleich mit Alkali gesättigt werden, wobei sie eigenthümliche Salze bilden, welche in Wasser auflöslich sind, und welche, mit Erd- und Metallsalzen vermischt, unlösliche Erd- und Metallsalze hervorbringen. Aber es glückte Fremy nicht, sie, weder für sich noch in Gestalt von Salzen, in zwei Säuren zu trennen. Dieser Gegenstand ist also noch genauer zu erforschen, wobei es untersucht zu werden verdient, ob nicht margarinsaures Aethyloxyd und ölsaures Aethyloxyd, wenn man sie für sich mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, eine von den gepaarten Säuren hervorbringen, welche hier mit einander gemengt sind.

Die Lösung der gepaarten Schwefelsäure hat keinen langen Bestand, und sie fängt sehr rasch an sich zu trüben und

fette Säuren abzusetzen. Mischt man siedendes Wasser hinzu, so findet die Zersetzung sogleich statt. Aber die abgeschiedenen fetten Säuren sind in beiden Fällen nicht, was ihre Zusammensetzung anbetrifft, gleich, und wir wollen nun einen jeden Fall genauer betrachten.

1. *Zersetzung im kalten Wasser.* Sie geschieht langsam, die abgeschiedenen Säuren sammeln sich allmälig auf der Oberfläche an und erst nach einigen Tagen haben sie aufgehört sich zu vermehren. Sie sind aus einer festen und einer flüssigen Säure gemengt. Die darunter befindliche Flüssigkeit enthält nur freie Schwefelsäure, welche entfernt wird, worauf man die fetten Säuren durch Waschen mit Wasser von dem Rest derselben befreit und dann in gelinder Wärme zur Entfernung von Wasser trocknet. Darauf werden sie bis zu + 10° abgekühlt und die flüssige Säure aus der festen ausgepresst. Die erstere löst dabei sehr wenig von der letzteren auf. Die flüssige Säure ist ein Product von der Oelsäure, bei der wir auf sie wieder zurückkommen.

Die feste Säure dagegen hat ihren Ursprung aus der Margarinsäure. Fremy hat sie *Metamargarinsäure* genannt, aus dem Grunde, weil sie mit der Margarinsäure isomerisch ist, aber andere Eigenschaften besitzt. Um die Uebereinstimmung mit dem beizubehalten, was in anderen Fällen das Benennungsprincip zu sein pflegt, wollen wir sie nennen

Paramargarinsäure (Acidum paramargaricum). Die ausgepresste Säure wird von dem noch anhängenden Rest der flüssigen durch Auflösen in siedendem Alkohol befreit, indem sie beim Erkalten daraus wieder anschiefst, während die flüssige aufgelöst bleibt. Der Sicherheit wegen muss sie ein paar Mal umkrystallisirt werden.

Die Paramargarinsäure schiefst aus einer gesättigteren Lösung in Alkohol in farblosen, warzenähnlichen Krystallen an, und aus einer verdünnteren beim langsamen Erkalten in glänzenden Schuppen. Sie schmilzt leichter als Margarinsäure und hat ihren Erstarrungspunkt bei + 50°. Beim langsamen Erkalten der geschmolzenen Masse krystallisirt sie in durchscheinenden, zusammengewebten Nadeln, die wenig Zusammenhang zeigen. In höherer Temperatur lässt sie sich überdestilliren, wobei nur sehr wenig davon zersetzt wird. Sie ist in Wasser unauflöslich, aber auflöslich in Alkohol und noch mehr in Aether.

Sie hat, nach Fremy's Analyse, dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Atomgewicht, wie die Margarinsäure, und ist also $= C^{34}H^{66}O^{3} = p\overline{M}gr$. Die krystallisirte Säure enthält Wasser nach einem weniger gewöhnlichen Verhältnisse, indem sie aus 2 At. wasserhaltiger Säure mit 1 At. Krystallwasser besteht $= 2\dot{H}p\overline{M}gr + \dot{H}$, oder aus 2 At. wasserfreier Säure mit 3 At. Wasser. Ob dieses Krystallwasser-Atom durch Schmelzen bei einer gewissen Temperatur ausgetrieben werden kann, scheint Fremy nicht untersucht zu haben.

Paramargarinsaure Salze. Es können sowohl neutrale als auch zweifach-paramargarinsaure Salze erhalten werden. Im Allgemeinen ist die Neigung dieser Säure, die letzteren zu bilden, so grofs, dass es schwierig ist, die neutralen darzustellen, ohne eingemengtes überschüssiges Alkali. Ihre neutralen Salze mit alkalischer Basis sind löslich sowohl in warmem Wasser als auch in warmem Alkohol, aber die Lösung in beiden gelatinirt beim Erkalten, und sie können durch Eintrocknen nur amorph erhalten werden. Nach dem völligen Austrocknen lassen sie sich zu Pulver reiben. Eine Lösung von dem neutralen Salze erhält sich nur in einer geringeren Quantität warmen Wassers oder warmen Alkohols, so dass, wenn sie kalt mit Wasser oder Alkohol verdünnt werden, zweifach-saures Salz niedergeschlagen wird. Ist die verdünnende Flüssigkeit warm, so schiefst das saure Sals erst beim Erkalten daraus an, welches, wenn die Flüssigkeit Wasser ist, harte Krystallkörner bildet, ganz ähnlich dem zweifach-margarinsauren Salze. Löst man das saure Salz in seiner 500fachen Gewichtsmenge Alkohol auf und setzt ein wenig Wasser hinzu, so schlägt sich Paramargarinsäure in glänzenden Schuppen nieder, welche ganz frei von Alkali ist.

Mit *Erden*- und mit *Metalloxyden* bildet sie durch doppelte Zersetzung sowohl neutrale als auch zweifach-paramargarinsaure Salze, welche in Wasser unlöslich sind und sich deshalb niederschlagen.

2. Die *Zersetzung durch siedendes Wasser* geschieht sogleich. Die fetten Säuren sammeln sich auf der Oberfläche an und die Schwefelsäure bleibt in dem Wasser. Die ersteren sind ebenfalls ein Gemenge von einer flüssigen und einer festen Säure, die sich leicht dadurch trennen lassen, dass die flüssige Säure viel leichter in kaltem Alkohol auflöslich

und die feste darin fast unauflöslich ist. Auf die flüssige Säure, welche der Alkohol auszieht, kommen wir bei den Verwandlungen der Oelsäure wieder zurück.

Die von dem Alkohol nicht aufgelöste feste Säure hat Fremy *Hydromargaritinsäure* genannt, aus dem Grunde, weil darin die Margarinsäure die Bestandtheile von 2 At. Wasser aufgenommen hat. Aber da die Hinzufügung von *Hydro* bei chemischen Benennungen gewöhnlich eine Verbindung mit *Wasserstoff* und nicht mit *Wasser* bedeutet, so kann dieser Name nicht beibehalten werden; wir wollen sie nennen

Piotinsäure (Acidum pioticum), von πιότης, Fett. Die Säure wird mit kaltem Alkohol gewaschen und darauf in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus sie beim Erkalten anschiefst. Sie muss dann noch einmal umkrystallisirt werden.

Die Piotinsäure bildet harte, farblose, rhomboidale Prismen, ganz verschieden von den Krystallen aller krystallisirten fetten Säuren. Sie ist farblos, ohne Geruch und Geschmack. Ihr Erstarrungspunkt ist bei + 68°. In höherer Temperatur destillirt sie über, aber verwandelt in Wasser, welches zuerst übergeht, und in Paramargarinsäure, welche in der Vorlage krystallisirt. Sie ist nicht löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, aber viel leichter in siedendem, und in Aether. Die Krystalle sind wasserhaltige Säure.

Sie besteht nach Fremy's Analysen aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	34	73,164	34	70,88
Wasserstoff. . .	70	12,513	72	12,47
Sauerstoff . . .	5	14,323	6	16,65

Atomgewicht = 3490,88 . $C^{34}H^{70}O^{5} = \overline{P}tn$. Die krystallisirte Säure ist $\dot{H}\overline{P}tn$, sie hat 3603,36 Atomgewicht und enthält 3,121 Proc. Wasser. Fügt man zu den Grundstoffen von 1 At. Paramargarinsäure, $C^{34}H^{66}O^{3}$, die von 2 At. Wasser, $4H + 2O$, so erhält man $C^{34}H^{70}O^{5}$, welches die Zusammensetzung der Piotinsäure ist. In einer gewissen höheren Temperatur wird aus diesen $4H + 2O$ wieder Wasser gebildet, worauf Paramargarinsäure gebildet wird.

Piotinsaure Salze. Die mit alkalischer Basis sind in Wasser auflöslich, aber die von Erden und Metalloxyden sind darin unauflöslich und nur sehr wenig in Alkohol löslich. Die neu-

tralen Salze mit Alkali sind gelatinös, aber sie können bei einiger Vorsicht aus Alkohol krystallisirt erhalten werden. Die neutralen Salze werden beim Verdünnen mit Wasser in darin wenig lösliche zweifach-saure Salze verwandelt, welche sich abscheiden, sich aber in Alkohol auflösen und daraus krystallisirt erhalten werden können. Das Kalisalz schiefst in derben Warzen an, aber die Salze von Natron und Ammoniumoxyd bilden nur Körner.

Paramargarin-Piotinsäure. Schmilzt man Paramargarinsäure und Piotinsäure zu gleichen Atomgewichten zusammen, so entsteht eine Doppelsäure, die sich nachher nicht wieder theilen lässt. Man erhält sie direct, wenn man Margarinsäure in concentrirter Schwefelsäure auflöst und sie auf die oben angeführte Weise durch Wasser wieder ausfällt. Fremy welcher sie nur als eine einzige Säure betrachtete, ungeachtet die eine ihrer Bereitungsweisen deutlich ihre Natur darlegt, nannte sie *Hydromargarinsäure*.

Diese Säure ist den vorhergehenden ähnlich. Ihr Erstarrungspunkt ist + 60°. Sie wird beim Erkalten krystallinisch, aber milchweifs. In höherer Temperatur gehen von der Piotinsäure 2 At. Wasser weg und das Ganze wird in Paramargarinsäure verwandelt, welche dann überdestillirt. Sie ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol. Ist die Lösung nicht gar zu concentrirt und lässt man sie langsam erkalten, so schiefst die Doppelsäure daraus in Krystallen an, welche grofse weifse Warzen bilden. Aus einer concentrirteren Lösung setzt sie sich in feinen Nadeln ab. Sie löst sich auch in Aether auf.

Ihre Zusammensetzung ist nach Fremy's Analysen:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	68	75,60	68	73,164
Wasserstoff . .	136	12,56	140	12,513
Sauerstoff . .	8	11,84	10	14,323

Atomgewicht = 6756,8 . $C^{68}H^{136}O^{8} = p\overline{M}gr + \overline{P}tn$. Die wasserhaltige krystallisirte Säure hat dieselbe procentische Zusammensetzung, wie die wasserfreie Piotinsäure. Sie besteht aus $\dot{H}p\overline{M}gr + \dot{H}\overline{P}tn$. Sie enthält also 2 At. Wasser. Ihr Atomgewicht ist = 6981,76, und ihr Wassergehalt beträgt 3,122 Procent.

Salze. Sie sind in ihren Verhältnissen denen der vorhergehenden Säuren ähnlich. Die mit alkalischer Basis sind löslich, aber die mit Erden und Metalloxyden in Wasser unauflöslich. Ein Atom von der Doppelsäure sättigt 2 At. Basis, so dass die Salze Doppelsalze sind, zusammengesetzt aus 1 At. von dem Salz einer jeden Säure. Sie giebt mit Basen im Allgemeinen auch zweifach-saure Doppelsalze, welche sich in warmem Alkohol auflösen und daraus krystallisiren lassen.

3. Durch *Salpetersäure.* Wird die Margarinsäure im Sieden mit Salpetersäure behandelt, so zersetzen sie sich einander, Stickoxydgas wird entwickelt und die Margarinsäure allmälig ganz aufgelöst. Wird die Flüssigkeit in der Retorte, nachdem ein guter Theil von der überschüssigen Salpetersäure davon abdestillirt worden ist, mit Wasser verdünnt, so schlägt sich Korksäure daraus nieder, welche mit Wasser abgewaschen wird. Das Waschwasser wird der abgegossenen Flüssigkeit hinzugefügt und damit zur Krystallisation verdunstet, wobei Succinylsäure daraus anschiefst. In Betreff dieser Bereitung der Succinylsäure verweise ich auf Bd. I. S. 733.

4. Durch *braunes Bleisuperoxyd.* Die Margarinsäure vereinigt sich im Schmelzen mit diesem Superoxyd, indem sich der halbe Sauerstoffgehalt mit der Margarinsäure vereinigt zu einem höheren Oxydationsgrade, der mit dem Bleioxyd eine pflasterähnliche Verbindung bildet. Diese Säure ist von Bromeis entdeckt worden. Er nennt sie:

Uebermargarinsäure (Acidum supermargaricum). Sie wird auf folgende Weise erhalten: Man schmilzt die Margarinsäure, erhält sie in einem passenden Bade von $+120^0$ und setzt unter Umrühren fein geriebenes, trockenes, braunes Bleisuperoxyd in kleinen Portionen hinzu, bis die Farbe des Oxyds verschwunden ist. Dabei entwickelt sich das basische Wasser der Säure in Gasform, aber nichts anderes. Zuletzt wird eine pflasterähnliche Masse erhalten, welche dick und zähe ist; es würde zu nichts dienen, wollte man mehr Bleisuperoxyd zusetzen, weil es nicht mit der Masse vermischt werden kann, wiewohl diese noch einen Ueberschuss an Margarinsäure enthält. Man lässt die Masse erkalten, reibt sie zu Pulver und behandelt dieses mit siedendem Alkohol, bis derselbe keine Margarinsäure mehr auszieht. Das Ungelöste wird mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht, welche die Uebermar-

garinsäure von dem Bleioxyd abscheidet. Die Säure schmilzt und sammelt sich oben auf an. Man nimmt sie ab, wäscht sie mit siedendem Wasser aus und lässt sie dann erkalten. Die feste Säure wird in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus sie nun beim Erkalten rein anschiefst.

Die Uebermargarinsäure bildet nicht, wie die Margarinsäure, glänzende Schuppen, sondern sie schiefst in kleinen runden Körnern an, welche nach dem Trocknen mehr erdig als fettig beschaffen sind. Ihr Erstarrungspunkt ist + 43°. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	34	75,880
Wasserstoff . .	66	12,236
Sauerstoff . . .	4	11,884

Atomgewicht = 3365,92 . $C^{34}H^{66} + 4O = sp\,\overline{M}gr$. Dies entspricht also einer Verbindung von 1 Atom Margarinsäure mit 1 At. Sauerstoff. Die krystallisirte Säure enthält 1 At. basisches Wasser, ihr Atomgewicht ist 3478,40 und ihr Wassergehalt beträgt 3,234 Procent.

Ihre Salze sind nicht Gegenstand einer besonderen Untersuchung gewesen, aber sie scheinen im Allgemeinen denen der vorhergehenden fetten Säuren ähnlich zu sein.

5. Durch *kaustisches Ammoniak*. Boullay hat gezeigt, dass, wenn man Fett mit concentrirtem kaustischen Ammoniak behandelt und dadurch verseift, das dabei gebildete margarinsaure Ammoniumoxyd auf ähnliche Weise zersetzt wird, wie die Aethyloxydverbindungen vieler Säuren, wenn man sie mit kaustischem Ammoniak behandelt, und dass ein Amid von der Margarinsäure gebildet wird, welchem er den Namen *Margaramid* gegeben hat.

Das Margaramid wird, nach Boullay, auf die Weise hervorgebracht, dass man Baumöl in sehr starkem kaustischen Ammoniak bis zur Sättigung auflöst, oder das Oel mit Ammoniakgas sättigt, oder dass man das Oel bis zur Sättigung in mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol auflöst, die Flasche verschliefst und einige Tage lang der Digestionswärme aussetzt. Wird die Lösung dann bis zu oder unter 0° abgekühlt, so schiefst das Margaramid daraus an, was auch stattfindet, wenn ein Theil vom Ammoniak und Alkohol verdunstet, worauf es sich

schon bei gewöhnlicher Abkühlung absetzt. Die Anwendung von Alkohol befördert stets die Hervorbringung desselben.

Ich habe schon angeführt, dass es wahrscheinlich gebildet wird, wenn man margarinsaures Ammoniumoxyd in einer Atmosphäre von Ammoniakgas sublimirt. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird es auch hervorgebracht werden können, wenn man margarinsaures Aethyloxyd mit starkem concentrirten Ammoniak übergossen stehen lässt.

Das Margaramid schiefst aus einer nicht zu sehr gesättigten Lösung in warmem Alkohol beim langsamen Erkalten in langen, seideglänzenden Nadeln an, aus einer stärker gesättigten Lösung oder beim rascheren Erkalten in Blättern oder Warzen, welche aus feinen Blättern zusammengewachsen sind. Es schmilzt beim gelinden Erhitzen und erstarrt dann wieder bei $+ 60^0$ krystallinisch. Im trockenen Zustande ist es weifs, fettig anzufühlen, völlig neutral, unlöslich in Wasser, viel löslicher in warmem Alkohol und Aether als in kaltem. Verdünnte Säuren oder Alkalien wirken nicht darauf ein. Sind sie bis zu einem gewissen Grade concentrirt, so verwandeln sie es nach Art der Amide in Margarinsäure und in Ammoniak. Mit concentrirter Schwefelsäure vereinigt es sich zu einer röthlichen, ceratähnlichen Masse, welche bei $+ 100^0$ schmilzt und noch röther wird. Es besteht nach Boullay's Analyse aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	34	75,880
Wasserstoff . .	70	12,977
Stickstoff . . .	2	5,201
Sauerstoff . . .	2	5,942

Atomgewicht = 3365,94 . $NH^2 + C^{34}H^{66}O^2$.

6. Durch *trockene Destillation mit kaustischer Kalkerde.* Bussy destillirte die Margarinsäure mit $1/4$ ihres Gewichts kaustischer Kalkerde in fein pulverisirtem Zustande. Dabei vereinigte sich 1 Atom Kohlenstoff mit 2 At. Sauerstoff, beide aus der Säure, zu 1 At. Kohlensäure, welche von der Kalkerde aufgenommen wurde, worauf der Rest der Bestandtheile von der Säure einen Körper bildete, welcher überdestillirte und in der Vorlage erstarrte. Dieses Destillationsproduct bekam den Namen

Margaron. So wie es bei der ersten Destillation erhalten wird, ist es durch brenzliche Oele verunreinigt, und die in

der Retorte zurückbleibende kohlensaure Kalkerde ist durch eingemengte Kohle schwarzgrau. Davon ist das Margaron gelblich, man reinigt es durch wiederholte Umkrystallisirungen aus Alkohol.

Das Margaron hat folgende Eigenschaften: Es schiefst in weifsen perlmutterglänzenden Krystallen an, schmilzt bei + 77°, erstarrt wieder krystallinisch, wie Margarinsäure oder Wallrath, und kann bei höherer Temperatur unverändert überdestillirt werden; durch Reiben wird es leicht elektrisch, in siedendem Alkohol ist es leicht löslich, jedoch weniger als Margarinsäure. In wasserfreiem Alkohol löst es sich weit mehr, so dass 10 Thle. 1½ Thle. davon aufnehmen und die Lösung beim Erkalten erstarrt. Aether löst im Sieden mehr als ⅕ seines Gewichts auf und gesteht beim Erkalten. Eben so verhält sich Terpenthinöl. Es schmilzt nicht mit Phosphor zusammen, löst aber etwas davon auf; dagegen schmilzt es nach allen Verhältnissen mit Campher zusammen. Kaustisches Kali wirkt nicht darauf. Von Schwefelsäure wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt, von Salpetersäure wenig angegriffen. Chlor wird davon bei gelinder Wärme absorbirt, wobei es sich in ein farbloses, dickfliefsendes Liquidum verwandelt.

Nach der Analyse von Bussy, welche von Redtenbacher und Varrentrapp bestätigt worden ist, besteht es aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	33	83,307
Wasserstoff . .	66	13,432
Sauerstoff . .	1	3,261

Atomgewicht = 3065,92. Fügt man zu $C^{33}H^{66}O$ ein Atom Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff, d. h. 1 At. Kohlensäure, so erhält man die Zusammensetzung der wasserfreien Margarinsäure.

7. Beim *Zusammenschmelzen von wasserfreier Phosphorsäure* mit Margarinsäure im Wasserbade erhitzt sich das Gemisch sehr stark, wie dies Versuche von Erdmann ausgewiesen haben. Die Phosphorsäure bemächtigt sich dabei nicht blofs des basischen Wassers der Margarinsäure, sondern sie nimmt auch aus 2 At. Margarinsäure 1 At. Wasser weg, so dass aus $2\dot{H}\,\overline{Mg}r + \dddot{\ddot{P}}$ einerseits $\dot{H}^3\dddot{\ddot{P}}$ und andererseits eine neue Verbindung von den übrigen Bestandtheilen der Margarinsäure entsteht. Die Phosphorsäure wird dabei flüssig und die neue

Verbindung scheidet sich in Klumpen ab, welche dabei nicht schmelzen. Nach dem Erkalten wird die Phosphorsäure mit Wasser ausgezogen, und wenn noch eine Portion Margarinsäure unzersetzt geblieben sein sollte, so zieht man diese darauf mit warmem Alkohol aus, worin sich der neue Körper nicht auflöst. Erdmann hat ihm keinen Namen gegeben; wir bezeichnen ihn mit:

Margaran. Es ist leichter als Wasser und etwas gelb gefärbt, welche Farbe ihm jedoch nicht anzugehören scheint, sondern eine Folge der Einwirkung der Luft bei seiner Bildung sein möchte, und da er sich in keiner Flüssigkeit, womit er geprüft wurde, auflöst, ausgenommen Aether, worin sich aber auch der Farbstoff auflöst, so konnte dieser nicht abgeschieden werden. Beim Kochen mit Alkohol schmilzt er, ohne sich darin aufzulösen, so dass er auf dem Boden ein gelbes oder gelbbraunes Liquidum bildet, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen, spröden Masse erstarrt, die zwischen + 60° und + 65° schmilzt. Er wird nicht von siedender Kalilauge angegriffen, und besteht nach Erdmann's Analyse aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	68	79,574
Wasserstoff . .	130	12,637
Sauerstoff. . .	5	7,789

Atomgewicht = 6419,36. Fügt man 1 At. Wasser hinzu, so erhält man 2 At. Margarinsäure. Erdmann's Versuche klären nicht auf, wie sich dieser Körper durch ein neues Zusammenschmelzen mit wasserfreier Phosphorsäure verhält.

Von Salpetersäure wird er schwierig zersetzt. Eine Säure von 1,30 specif. Gewicht wirkt wenig darauf ein, und es ist zu seiner Verwandlung eine sehr concentrirte Salpetersäure erforderlich, die ihn dann in eine wachsartige Masse und nach in der Wärme beendigter Einwirkung in einen harzähnlichen, spröden Körper verwandelt, der nach Erdmann's Analyse aus $C^{68}H^{128}O^{7}$ bestehen soll, wonach also das Margaran 2 At. Wasserstoff verloren und dafür 2 At. Sauerstoff aufgenommen hat. Dieser Körper könnte *Margaranharz* genannt werden.

Talgsäure *(Acidum stearicum).*

Diese Säure ist ein Bestandtheil der härteren thierischen Fettarten, welche man Talg zu nennen pflegt und wonach die Säure

ihren Namen erhalten hat. Am reichlichsten findet sie sich in dem Talg des Genus Capra, z. B. im Hammeltag und Ziegentalg. Im Pflanzenreich ist sie nur in dem festen Oel der Cacaobohnen gefunden worden, worin Pelouze zuerst ihr Vorkommen nachwies. Chevreul entdeckte die Talgsäure in den angeführten Talgarten und aufserdem in geringerer Menge im Schweineschmalz. Ihre Abscheidung von der Margarinsäure, welcher sie höchst ähnlich ist, sowohl im Ansehen als auch in der Zusammensetzung, zeugt von der seltenen Genauigkeit, selbst in den kleinsten Einzelheiten, womit die Untersuchung über die Zusammensetzung der Oele und Fette von ihm ausgeführt wurde. Seine Darstellungsmethode ist folgende: Ein Theil Hammeltalgseife wird in 6 Thln. warmen Wassers aufgelöst, hierzu dann 40 bis 45 Thle. kalten Wassers zugemischt, und das Ganze nun an einem zwischen + 12° und 15° warmen Orte stehen gelassen. Dabei setzt sich eine perlmutterglänzende Materie ab, die aus einem Gemenge von zweifach-talgsaurem und margarinsaurem Kali besteht. Sie wird auf's Filtrum genommen und gewaschen. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird abgedampft und mit etwas freier Säure vermischt, so dass das in der Flüssigkeit durch die Fällung der zweifach-talg- und margarinsauren Salze frei gewordene Kali gerade gesättigt wird. Man verdünnt sie hierauf wieder mit Wasser, wobei sie noch mehr zweifach-talg- und margarinsaures Salz giebt. Durch vorsichtiges Wiederholen dieser Operation gelangt man endlich dahin, dass die Auflösung nur ölsaures Alkali enthält. — Die niedergeschlagenen, ausgewaschenen Salze werden getrocknet und in siedendem Alkohol von 0,82 aufgelöst, wozu ohngefähr das 20- bis 24fache Gewicht Alkohols nöthig ist. Beim Erkalten scheiden sie sich wieder aus dem Alkohol ab, der nur ein wenig zweifach-ölsaures und margarinsaures Kali aufgelöst enthält, welches letztere durch Abdampfung der Auflösung zu einem geringeren Volum gewonnen wird. Die zweifach-talg- und margarinsauren Salze werden wieder in kochendheifsem Alkohol aufgelöst und anschiefsen gelassen; es bleibt dabei jedesmal immer mehr margarinsaures Alkali im Alkohol aufgelöst, und das Angeschossene besteht zuletzt nur aus zweifach-talgsaurem Kali. Eine Probe, dass man diesen Punkt erreicht hat, ist, dass wenn man eine kleine Menge vom Salz im Kochen durch Chlorwasserstoff-

säure zersetzt und nach dem Erkalten bis zu + 50° in ein Gefäfs mit Wasser bringt, welches allmälig erhitzt wird, die fette Säure nicht eher schmilzt, als bis das Wasser + 70° warm geworden ist. Schmilzt sie eher, so enthält sie noch Margarinsäure, und das Salz muss dann noch weiter in Alkohol aufgelöst und umkrystallisirt werden. — Nachdem man reines zweifach-talgsaures Kali gewonnen hat, zersetzt man es durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser, lässt die Talgsäure dann erstarren, sammelt sie, und wäscht sie durch Umschmelzen in reinem Wasser von anhängender Chlorwasserstoffsäure aus.

Nach Gusserow's Angabe kann man die durch Zersetzung einer Talgseife mit Salzsäure abgeschiedenen fetten Säuren auf folgende Weise von einander trennen: Nachdem man sie vom anhängenden Wasser befreit hat, vermischt man sie, bei + 15° bis 18° Temperatur, mit dem 6fachen Gewicht Alkohols von 0,833, schüttelt von Zeit zu Zeit um, und scheidet nach Verlauf von drei Tagen den ungelösten Rückstand ab. Die Auflösung enthält fast nur Oelsäure. Man lässt den Rückstand zum zweiten Mal mit dem 4fachen Gewicht Alkohols maceriren, giefst die Auflösung ab, und presst den Rückstand aus. Hierauf löst man ihn in dem 12fachen Volume siedenden Alkohols auf, setzt die Auflösung einer künstlichen Kälte aus und filtrirt. Beim Erkalten setzt sich anfangs nur Talgsäure ab, dann kommt ein Gemenge von dieser mit Margarinsäure, und zuletzt nur Margarinsäure. Hält man also vier Filtra bereit, und filtrirt die Auflösung, nachdem sich etwa $\frac{1}{4}$ des Aufgelösten abgesetzt hat, so bekommt man auf dem Filtrum nur Talgsäure, die folgenden $\frac{2}{4}$ sind ein Gemenge von dieser mit Margarinsäure, und das letzte $\frac{1}{4}$, welches man auf das vierte Filtrum bringt, ist reine Margarinsäure. Das Gemenge der beiden Säuren wird nachher von Neuem so behandelt. — Nach Josse erhält man die Talgsäure am leichtesten, wenn man Seife aus Hammeltalg mit Schwefelsäure fällt, den Niederschlag mit Wasser auswäscht, trocknet und mit Alkohol von 0,83 specif. Gewichts bei + 20 bis 25° auszieht, welcher die Talgsäure zurücklässt, die man nachher in kochendem wasserfreien Alkohol auflösen und daraus krystallisirt erhalten kann.

Da jetzt ein Gemenge von Talgsäure und Margarinsäure

allgemein zu den sogenannten Stearinlichtern angewandt wird, so bedient man sich mit der gröfsten Leichtigkeit der Masse dieser Lichter zur Darstellung von Talgsäure und Margarinsäure; aber nach meinen Versuchen sind dabei weder Gusserow's noch Josse's Methoden zuverlässig, um eine reine Säure zu erhalten. Man muss sie in siedendem Kalihydrat auflösen und nach Chevreul's Verfahren in zweifach-saure Salze verwandeln, wenn die völlige Abscheidung der Talgsäure von der Margarinsäure glücken soll.

Aus dem Cacaoöl erhält man die Säure, wenn man das Oel verseift, die fetten Säuren ausfällt, wäscht, trocknet und mit kaltem Alkohol von 0,835 behandelt, welcher Oelsäure auflöst, mit Zurücklassung von Talgsäure und einer so geringen Quantität von Margarinsäure, dass diese Einmengung noch nicht einmal sicher entschieden ist. Durch ein paar Umkrystallisirungen aus siedendem Alkohol erhält man leicht eine Säure, deren Erstarrungspunkt + 70° ist.

So lange die Talgsäure noch mit Margarinsäure gemengt ist, erstarrt sie erst bei einer niedrigeren Temperatur, als welche dem Mittel von dem Erstarrungspunkte beider Säuren entspricht. Gottlieb hat darüber Folgendes angegeben: Sind sie zu ungefähr gleichen Atomgewichten gemengt, so ist die erstarrte Masse porcellanähnlich und wenig krystallinisch, aber je mehr eine der Säuren in dem Gemenge vorwaltet, desto mehr ist das Erstarrte krystallinisch. Als Proben für die Erniedrigung des Schmelzpunktes ungleicher Gemenge hat er folgende angeführt:

Talgsäure.	Margarinsäure.	Schmelzpunkt.
30 Theile.	10 Theile.	65°,5.
25 »	10 »	65
20 »	10 »	64
15 »	10 »	61
10 »	10 »	58
10 »	15 »	57
10 »	20 »	56,5
10 »	25 »	56
10 »	30 »	56

Die Talgsäure schiefst in Blättern an, welche, so lange sie noch von Alkohol feucht und halb durchsichtig sind, wie breit-

blättrige Borsäure aussehen. Aber sobald sie völlig trocken geworden, sind sie weifs, fast silberglänzend.

Die auf diese Weise erhaltene Säure ist wasserhaltig. Sie besitzt weder Geschmack noch Geruch. In der Wärme geschmolzen, erstarrt sie bei + 70° zu Gruppen von glänzenden, weifsen, in einander verwebten Nadeln. In höherer Temperatur lässt sie sich bis auf einen geringen Rückstand verflüchtigen, aber dabei wird sie in Margarinsäure zersetzt, welche in der Vorlage erstarrt, und in andere flüchtige Producte, welche weiter unten angeführt werden sollen. Sie ist unauflöslich in Wasser, löst sich aber in kochendem wasserfreien Alkohol in allen Proportionen auf; gleiche Theile Säure und kochendheifser Alkohol schiefsen, beim Erkalten bis zu + 50°, in glänzenden Schuppen an, und bei + 45° gesteht die Auflösung gänzlich. Aus einer verdünnteren Auflösung in Alkohol schiefst sie in grofsen, glänzenden, weifsen Schuppen an. Sie wird von gleichen Theilen kochendheifsen Aethers von 0,727 aufgelöst, und krystallisirt beim Erkalten in schönen perlmutterglänzenden Blättern.

Die Zusammensetzung der Talgsäure verhält sich zu der der Margarinsäure, wie die der Dithionsäure zu der der Schwefelsäure. Chevreul, welcher dieses Verhältniss beobachtete, wollte sie daher anfanges margarinige Säure nennen. Die genaue Anzahl der Grundstoffatome in der Talgsäure wurde erst richtig unter Liebig's Leitung von Redtenbacher bestimmt, und später durch Analysen mehrerer anderer Chemiker bestätigt. Die Talgsäure besteht aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	68	79,420	68	76,736
Wasserstoff . .	132	12,806	136	12,748
Sauerstoff . .	5	7,774	7	10,516

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist 6431,84 . $C^{34}H^{66}O^{5}$. Dies ist die doppelte Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, welche in der Margarinsäure enthalten sind, verbunden mit 5 At. Sauerstoff. Ihr Symbol ist $\bar{S}tr$. Das Atomgewicht der wasserhaltigen Säure ist = 6656,80. Sie ist $\dot{H}^{2} + \bar{S}tr$, und die beiden Wasseratome betragen 3,379 Procent. Es ist noch nicht versucht worden, ob nicht das eine Wasseratom bei einer gewissen Temperatur ausgetrieben werden kann, was

wohl möglich ist, da die Talgsäure eine so grofse Neigung hat, zweifach-talgsaure Salze zu bilden.

Talgsaure Salze. In den neutralen Salzen wird 1 Atom Talgsäure durch 2 At. Basis gesättigt, gleichwie dies bei der Phosphorsäure und Arseniksäure der Fall ist. In den zweifachsauren Salzen ist die Säure mit nur 1 At. von der Basis gesättigt, aber zugleich auch mit 1 Atom Wasser. Die Salze der Talgsäure sind den margarinsauren so ähnlich, dass sie durch's Ansehen und durch ihre allgemeinen Verhältnisse nicht unterschieden werden können. Die neutralen mit alkalischer Basis sind in einer geringeren Quantität Wassers auflöslich, die übrigen sind darin unlöslich. Wasser, welches Alkali im Ueberschuss oder ein anderes Salz aufgelöst enthält, wodurch das talgsaure Salz nicht zersetzt werden kann, löst von dem letzteren um so weniger auf, je mehr es von dem ersteren enthält. Daher können talgsaure Salze ganz ausgefällt werden, wenn man Chlorkalium oder kohlensaures Kali in der Flüssigkeit auflöst. Sie lösen sich in Alkohol, aber viel weniger als die margarinsauren. Von Aether werden sie nicht aufgelöst, aber derselbe zieht aus den sauren Salzen den Ueberschuss an Säure aus und lässt neutrales Salz zurück.

Talgsaures Kali. a) *Neutrales,* $\dot{K}^2\overline{S}tr$, wird erhalten durch Digestion der Säure mit einer Auflösung von gleich viel Kalihydrat in 20 Thln. Wassers. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich das neutrale Salz in Körnern ab, und in der Flüssigkeit bleibt freies Kali. Man scheidet das Salz ab, presst davon die Mutterlauge gut aus, und löst es hierauf in dem 15- bis 21fachen Gewichte kochenden Alkohols von 0,821 auf. Beim Erkalten schiefst das Salz in kleinen, weifsen, glänzenden Krystallschuppen an. Es fühlt sich weich an und schmeckt schwach alkalisch. Es verändert sich nicht in der Luft und schmilzt bei + 100°. Mit 10 Thln. kalten Wassers vermischt, schwillt es allmälig zu einer schleimigen Masse auf, welche bei + 99° zu einer klaren, nach dem Erkalten wieder schleimig werden Flüssigkeit zergeht. Löst man es in noch weniger siedendem Wasser auf, so erstarrt die Lösung zu einer Gallert, so dass das Gefäfs dann umgekehrt werden kann. Wird die Talgsäure im Sieden in einer etwas verdünnten Lauge von kohlensaurem Kali, welches man im Ueberschuss anwendet, aufgelöst, so erstarrt die Lösung auf dieselbe Weise zu

einer steifen Gallert; aus welcher, wenn man sie zerrührt, die Lösung von dem überschüssigen kohlensauren Kali herausfliefst, worin das Salz unauflöslich ist, und legt man die Masse auf Löschpapier, so saugt dieses das kohlensaure Kali ein, während das talgsaure Salz zusammenfällt. Wird 1 Thl. neutrales, in 20 Thln. kochenden Wassers aufgelöstes Salz mit 1000 Thln. kalten Wassers oder darüber vermischt, so fällt eine in der Flüssigkeit perlmutterglänzende Materie nieder, welche beim Aufsammeln diesen Glanz verliert und fast nur zweifach-talgsaures Kali ist. Eine gleiche Zersetzung erleidet das Salz beim Auflösen in Alkohol und Vermischen mit grofsen Mengen Wassers, oder beim Uebergiefsen des krystallisirten Salzes mit 3000 bis 5000 Thln. kalten Wassers; es wird dann nicht schleimig, sondern hinterlässt das saure Salz in Gestalt der Krystallschuppen des neutralen. In allen diesen Fällen nimmt das Wasser nur Kali mit unbedeutenden Spuren von Talgsäure auf. Es ist in $6\frac{2}{3}$ Thln. kochenden wasserfreien Alkohols auflöslich. Bei $+ 66^0$ bedarf es 10 Thle. Alkohols von 0,821, bei $+ 55^0$ wird die Auflösung unklar, und bei $+ 38^0$ gesteht sie. 100 Thle kalten Alkohols dagegen lösen nicht mehr als 0,432 Thle. Salz auf. Von Aether wird es, selbst im Kochen, sehr unbedeutend aufgelöst; 100 Thle. kochenden Aethers nehmen nur 0,16 Thle. Salz auf, und er trübt sich nicht beim Erkalten. Das Aufgenommene ist zweifach-talgsaures Kali, und das Unaufgelöste enthält einen Ueberschuss vom Alkali. Wasser und Aether zersetzen also das Salz auf entgegengesetzte Weise; ersteres nimmt daraus eine Portion Base, und letztere eine Portion Säure auf. Alkohol dagegen verändert seine Neutralität nicht auf bemerkenswerthe Art.

b) *Zweifach-talgsaures Kali*, $\dot{K}^2\overline{S}tr + \dot{H}^2\overline{S}tr$, wird, wie schon gezeigt wurde, dadurch erhalten, dass man das neutrale Salz durch Vermischung mit 1000 Thln. Wassers oder darüber zersetzt. Es wird ausgepresst, getrocknet und in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus es beim Erkalten in kleinen, silberglänzenden, geruchlosen, sich zart anfühlenden Schuppen anschiefst. Dieses Salz schmilzt nicht bei 100^0, auch wird es nicht von kaltem Wasser verändert; wird es aber mit 1000 Theilen Wassers gekocht, so entsteht eine milchige, unklare Flüssigkeit, welche aus einer Portion aufgelösten neutralen, und einer Portion aufgeschwemmten noch saureren Salzes be-

steht. Diese Auflösung wird zwischen $+75^0$ und 72^0 weniger unklar, fast halbdurchsichtig, fängt aber bei $+67^0$ wieder an sich zu trüben, was bis zu $+24^0$, dem Maximum der Trübung, fortfährt. Kochendheifs filtrirt, lässt die Auflösung das noch saurere Salz auf dem Filtrum zurück, welches bei erneuerten Kochungen mit Wasser zuletzt ein *vierfach-talgsaures Kali*, $\dot{K}^2\bar{S}tr + 3\dot{H}^2\bar{S}tr$, zurücklässt. (Dieses bildet dann einen, in kochendheifsem Wasser schmelzenden, ölartigen Körper, der beim Erkalten erstarrt, in kaltem Wasser stark aufschwillt, und der, in kochendem Alkohol aufgelöst, zweifach-talgsaures Kali, mit Hinterlassung von freier Talgsäure in der Auflösung, absetzt.) 100 Thle. wasserfreien Alkohols lösen im Kochen 27 Theile zweifach-talgsauren Kali's auf, behalten aber bei $+24^0$ nicht mehr als 0,36 Thle. aufgelöst, wobei diese Portion, durch die Neigung des Alkohols, das Salz in neutrales zu verwandeln und die Talgsäure aufgelöst zu behalten, etwas mehr Talgsäure enthält, als das herauskrystallisirende. Eine Auflösung von zweifach-talgsaurem Kali in Alkohol reagirt nicht auf Hämatoxylin (den Farbstoff aus dem Campeschenholz), wird aber eine damit gefärbte Alkoholauflösung mit Wasser vermischt, so entsteht ein Niederschlag, welcher viel vierfach-talgsaures Kali eingemengt enthält, und die Flüssigkeit zeigt deutliche alkalische Reaction. Löst man das Salz in einem schwächeren, kochendheifsen Spiritus auf, und vermischt diese Auflösung tropfenweise mit einer blauen Infusion von Lackmus, so röthet sich die Farbe des letzteren durch den Ueberschuss von Säure im Salze. Wird darauf die Flüssigkeit mit viel Wasser vermischt, so wird die Farbe wieder blau, indem sich das saure talgsaure Salz niederschlägt, und gewöhnlich freies Alkali in der Flüssigkeit lässt. Ist dagegen das talgsaure Salz in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, so wird er durch die ersten zugesetzten Tropfen von Lackmusinfusion nicht roth, weil der concentrirte Alkohol die Einwirkung des zweifach-talgsauren Salzes auf die mit der Farbe vom Lackmus verbundene Base zu verhindern scheint. Nach einem gewissen Zusatz von Wasser wird die Flüssigkeit, ohne gefällt zu werden, rothblau, und von noch mehr wird sie gefällt und wird blau. Aether, mit zweifach-talgsaurem Kali gekocht, zieht Talgsäure mit höchst unbedeutenden Spuren vom Kalisalz aus, und verwandelt das Salz zuletzt in neutrales.

Talgsaures Natron. a) *Neutrales,* $\dot{N}a^2\overline{S}tr$, wird eben so wie das Kalisalz dargestellt. Nach der Auflösung in 25 Thln. kochenden Alkohols, gesteht die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse, die sich gleich nachher in kleine, glänzende, halbdurchsichtige Blätter bildende Krystalle verwandelt, die anfangs geschmacklos zu sein scheinen, nachher aber alkalisch schmecken. Von der Luft wird es nicht verändert, bei höherer Temperatur schmilzt es, und wird von kaltem Wasser nur sehr langsam und unbedeutend angegriffen. In 10 Thln. kochendheifsen Wassers löst es sich zu einer dicken, halbdurchsichtigen Masse auf, die bei $+ 62^0$ erstarrt und undurchsichtig wird. Mit 10 Thln. kochendheifsen vermischt, löst sie sich auf und kann filtrirt werden. Wird die Auflösung dann mit 2000 Thln. Wassers vermischt, so schlägt sich zweifach-talgsaures Natron nieder, und das Wasser behält nur Natron aufgelöst. 1 Thl. talgsaures Natron wird von 20 Thln. kochenden Alkohols von 0,821 aufgelöst, die Auflösung fängt bei $+ 71^0$ bis 69^0 an unklar zu werden, gesteht dann und giebt zuletzt vorzüglich glänzende Krystalle. 100 Thle. Alkohol können bei $+ 10^0$ nicht mehr als 0,2 Thle. talgsaures Natron aufgelöst behalten. Aether mit $1/_{100}$ seines Gewichts Salz gekocht, wird beim Erkalten etwas unklar, hat aber, auf 100 Theile, nicht mehr als 0,15 Thle. Salz aufgenommen, welches Ueberschuss an Säure enthält. b) *Zweifach-talgsaures Natron,* $\dot{N}a^2\overline{S}tr + \dot{\bar{H}}^2\overline{S}tr$, auf die erwähnte Art bereitet, wird durch Auflösung in kochendheifsem Alkohol krystallisirt erhalten. Es ist leichter schmelzbar, als das neutrale Salz, ist in Wasser unauflöslich und in Alkohol leicht auflöslich.

Talgsaures Ammoniumoxyd, $\dot{A}m^2\overline{S}tr$, entsteht, wenn man Talgsäure einer Atmosphäre von Ammoniakgas so lange ausgesetzt lässt, als noch Gas absorbirt wird. Das Salz ist weifs, fast geruchlos, alkalisch schmeckend, in einer Atmosphäre von Ammoniakgas sublimirbar, wobei während der Sublimation eine Portion Ammoniakgas entwickelt, aber beim Erkalten wieder aufgenommen wird. In Luft enthaltenden Gefäfsen destillirt, giebt es zuerst Ammoniak, und hierauf ein brenzliches Sublimat. Aus der Zerstörbarkeit der Talgsäure ist es wahrscheinlich, dass keins von diesen Sublimaten Talgsäure enthält. Das eine kann Margaramid und das andere margaraminsaures Ammoniumoxyd sein, was wohl untersucht zu werden verdient.

Auf nassem Wege erhält man talgsaures Ammoniumoxyd, wenn man krystallisirte Talgsäure mit starkem kaustischen Ammoniak übergiefst. Das Salz wird dann in einer verschlossenen Flasche im Laufe von 24 Stunden gebildet. Es ist ganz unlöslich in der Flüssigkeit und es hat die Form der Säure behalten. Darüber gilt alles, was bei dem auf dieselbe Weise bereiteten margarinsauren Salze angeführt worden ist. Wird das Salz mit dem Ammoniak in eine gröfsere Quantität von siedendem Wasser eingerührt, so löst es sich darin auf und beim Erkalten scheidet sich *zweifach-talgsaures Ammoniumoxyd* ab, feine perlmutterglänzende Schuppen bildend, denen von dem Kalisalze ganz ähnlich.

Talgsaure Baryterde, Strontianerde und *Kalkerde* erhält man am besten durch doppelte Zersetzung mittelst einer kochendheifsen Auflösung vom Kalisalz und den ebenfalls kochendheifsen Auflösungen irgend eines neutralen Salzes von diesen Erden. Sie bilden unauflösliche, geschmack- und geruchlose, weifse Pulver, welche beim stärkeren Erhitzen schmelzen.

Talgsaures Bleioxyd. 1. *Neutrales,* $\dot{P}b^2\overline{S}tr$, wird durch Zusammenschmelzen von 42 Thln. Bleioxyd mit 100 Thln. Talgsäure erhalten, wobei die Säure ihren ganzen Wassergehalt verliert. Die geschmolzene Masse ist durchsichtig und opalisirend; nach dem Erstarren ist sie weifs, ohne die geringste Anzeige von Krystallisation. Schmilzt bei ohngefähr 150° und erstarrt vollständig bei 125°. Alkohol von 0,823 löst im Sieden nur $1/_{80}$ auf, und die Auflösung trübt sich, sobald sie zu sieden aufhört. Unlöslich in Aether. In Terpenthinöl nach allen Proportionen löslich; beim Erkalten gelatinirt die gesättigte Auflösung. Auf nassem Wege kann es bereitet werden durch Fällung der Alkohollösung des neutralen Kalisalzes mit einer Alkohollösung von acetylsaurem Bleioxyd.

2. *Zweifach*, $\dot{P}b^2\overline{S}tr + \dot{H}^2\overline{S}tr$. Es entsteht durch Zusammenschmelzen von 100 Thln. Talgsäure mit 21 Thln. gepulvertem Bleioxyd. Die Säure verliert dabei nur die Hälfte ihres Wassers. Die Verbindung ist weifs, opalartig und durchscheinend, so lange sie flüssig ist; im festen Zustande ist sie graulichweifs und im Bruche strahlig; schmilzt bei ohngefähr + 100°; bedarf zur Auflösung mehr als 60 Thle. siedenden Alkohols von 0,823; die Auflösung reagirt sauer und enthält fast

immer überschüssige Säure, während weifses, pulverförmiges neutrales Salz ungelöst bleibt. Aether von 0,737 entzieht dem Salz ein wenig Säure. In der Wärme löst es sich vollständig und nach allen Proportionen in Terpenthinöl; beim Erkalten wird die gesättigte Lösung gallertartig. Auf nassem Wege wird es bereitet, wenn man eine Lösung vom zweifach-sauren Kalisalz in warmem Alkohol zu einer Lösung von acetylsaurem Bleioxyd in Alkohol mischt.

3. *Basisches.* Mit mehr als 0,42 Thln. Bleioxyd zusammengeschmolzen, löst die Talgsäure den Ueberschuss Basis nicht auf. Fällt man aber ein talgsaures Alkali mit basischem acetylsauren Bleioxyd, so entsteht eine basische Verbindung. Sie ist weifs, pulverförmig, leicht schmelzbar, wird dabei durchsichtig und bleibt es auch nach dem Erstarren.

Von den *talgsauren Metalloxyden* gilt dasselbe, was ich schon bei den margarinsauren angeführt habe.

Verwandlungen der Talgsäure. 1. Durch *Salzbilder*, sind noch nicht untersucht worden.

2. Durch *concentrirte Schwefelsäure.* Die Talgsäure wird von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, ohne dass sich die Lösung färbt. Lässt man dieselbe in einem verschlossenen Gefäfse stehen, so bilden sich darin perlmutterglänzende, nadelförmige Krystalle, die einige Tage lang fortfahren sich zu vermehren. Hat man mehr Talgsäure hinzugesetzt, als die Schwefelsäure auflösen kann, so schwimmt diese auf der Lösung, aber sie verwandelt sich im Laufe einer Woche in dieselbe Art von Krystallen. Diese Entdeckung hat Chevreul gemacht, welcher fand, dass Wasser aus dem so angeschossenen Körper weifse Flocken abscheidet, welche keine Schwefelsäure enthalten, und welche ihren Erstarrungspunkt bei $+ 69^0$ haben. Werden die Krystalle für sich erhitzt, so schmelzen sie bei $+ 100^0$ und sie theilen sich dabei in zwei Schichten, von denen die obere und leichtere zwischen $+ 44^0$ und 45^0 erstarrt, was bei der unteren nicht eher als bei $+ 12^0$ stattfindet. Es setzen sich jedoch vorher runde, aus Krystallnadeln zusammengefügte Kugeln ab. Das Product ist nicht weiter untersucht worden, aber es weist aus, dass die Talgsäure durch Schwefelsäure ähnliche Veränderungen erleidet, wie die Margarinsäure, was wohl genauer studirt zu werden verdient.

Bei einer Temperatur über + 100° wird die Schwefelsäure zersetzt, und die Masse schwärzt sich, indem schweflige Säure entwickelt wird.

3. Durch *Salpetersäure.* Wird 1 Thl. Talgsäure gelinde mit 2 bis 3 Thln. Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht erhitzt, so beginnt nach einer halben Stunde eine lebhafte Einwirkung, wobei sich Stickoxydgas entwickelt. 1 At. Talgsäure nimmt dabei 1 At. Sauerstoff auf und verwandelt sich damit in 2 At. Margarinsäure, welche sich dann, wenn mehr Salpetersäure hinzugesetzt und die Einwirkung fortgesetzt wird, in Korksäure und in Succinylsäure verwandelt.

4. Durch *braunes Bleisuperoxyd.* Behandelt man sie damit, wie bei der Margarinsäure angeführt worden ist, so entstehen ganz ähnliche Erscheinungen, und man erhält eine Bleioxyd-Verbindung, welche aus 1 At margarinsaurem und 1 At. übermargarinsaurem Bleioxyd gemengt ist. Werden die Säuren daraus gemengt abgeschieden, so ist die Zusammensetzung des Gemenges, als wäre es eine Säure $C^{68}H^{134}O^{7}$.

5. Durch *trockene Destillation.* Die Talgsäure lässt sich überdestilliren, mit Zurücklassung einer unbedeutenden Quantität Kohle. Man glaubte eine Zeitlang, dass die Talgsäure dabei unverändert übergehe, aber Redtenbacher hat nachher gezeigt, dass die krystallinisch erstarrte, etwas gelbliche Säure, welche in die Vorlage übergeht, Margarinsäure ist. Der Theil von der Talgsäure, welchem Sauerstoff fehlt, um Margarinsäure bilden zu können, wird theils in Margaron, theils in Kohlensäure und theils in ein sauerstofffreies flüchtiges Oel verwandelt. Wird das Destillat mit Kalkmilch behandelt und in gelinder Wärme bis zur Trockne verdunstet, so zieht Aether aus dem Rücktsande das Margaron und das flüchtige Oel aus. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirt das Margaron, und es bleibt eine Lösung des flüchtigen Oels in Aether übrig. Wird diese Lösung mit Wasser vermischt und dann destillirt, so geht zuerst der Aether mit den Wasserdämpfen über, und darauf das flüchtige Oel, worauf noch ein wenig Margaron mit dem Wasser in der Retorte zurückbleibt. Das flüchtige Oel besteht, nach Redtenbacher's Analyse, aus $C^{34}H^{68}$, d. h. es enthält 2 At. Wasserstoff mehr, als die brennbaren Bestandtheile der Margaronsäure, und es gehört zu der zahlreichen Klasse von

Körpern, worin die Anzahl der Atome von Wasserstoff doppelt so grofs wie die des Kohlenstoffs ist.

Redtenbacher giebt in Bezug darauf die Erklärung, dass von 4 At. wasserhaltiger Talgsäure bei der trockenen Destillation entstehen:

6 At. wasserhaltige Margarinsäure	=	204 C + 408 H + 24 O
1 At. Margaron	=	33 C + 66 H + 1 O
1 At. flüchtiges Oel	=	34 C + 68 H
1 At. Kohlensäure	=	1 C + 2 O
1 At. Wasser	=	2 H + 1 O
4 At. wasserhaltige Talgsäure .	=	272 C + 544 H + 28 O.

Von den 2 At. basischem Wasser, welches 4 At. Talgsäure mehr enthalten, als 6 At. Margarinsäure, wird das eine bei der Destillation frei und das andere zersetzt, dessen Sauerstoff zur Bildung von Kohlensäure und der Wasserstoff zur Bildung des flüchtigen Oels verwendet wird. Auf diese Weise wird Margarinsäure von $^2/_3$ der Talgsäure gebildet, während das übrige $^1/_3$ zur Bildung der anderen Producte verwandt wird.

6. Durch *Destillation mit kaustischer Kalkerde.* Bussy destillirte die Talgsäure mit $^1/_4$ ihres Gewichts fein pulverisirter kaustischer Kalkerde, und bekam dabei in der Vorlage einen öhlähnlichen Körper, der beim Erkalten krytallisirte. Er nannte ihn

Stearon. Man reinigt dasselbe durch wiederholte Umkrystallisirungen aus Alkohol. In seinen Eigenschaften ist es dem Margaron ähnlich, aber es schmilzt nach Bussy bei + 86°, nach Redtenbacher bei + 82°. Von Alkohol und Aether wird es schwieriger aufgelöst als Margaron. Es entsteht dadurch, dass sich 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff aus der Talgsäure zu Kohlensäure vereinigen, welche sich zugleich mit dem basischen Wasser der Talgsäure mit der Kalkerde vereinigt, während das Uebrige das Stearon bildet.

Es besteht nach Bussy's Analyse, welche von Redtenbacher und Varrentrapp bestätigt worden ist, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	66	84,687
Wasserstoff . .	132	13,655
Sauerstoff . .	1	1,658

Atomgewicht = 6031,84. $C^{33}H^{66} + O$. Es verhält sich

also zum Margaron, wie z. B. Kupferoxydul zum Kupferoxyd, indem es auf das Sauerstoffatom doppelt so viele Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome enthält, als das Margaron.

7. Durch *Schmelzen mit wasserfreier Phosphorsäure* wird die Talgsäure, nach Erdmann's Versuchen, auf dieselbe Weise verändert, wie die Margarinsäure, und es verhalten sich sowohl das Verwandlungsproduct als auch die Phänomene bei seiner Bildung ganz ähnlich. Die Analyse dieses Körpers wich nicht um mehr von der des Margarans ab, als wie es oft bei Analysen eines und desselben Körpers stattfindet. Nach Erdmann besteht er aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	68	80,674
Wasserstoff . .	132	13,009
Sauerstoff . .	4	6,317

Atomgewicht = 6331,84. Wenn es sich in Zukunft ausweisen sollte, dass er ein von dem Margaran verschiedener Körper ist, so kann er *Stearan* genannt werden.

Talgsäure und Margarinsäure werden gegenwärtig im Grofsen bereitet und zur Verfertigung von Lichtern angewendet. Diese Lichter werden Stearinlichter genannt. Diese Anwendungsweise zu Lichtern wurde von Gay-Lussac angegeben, de Milly glückte es zuerst, sie im Grofsen mit Vortheil auszuführen. Der Process ist in der Kürze folgender: Talg, je härter desto besser, wird im Sieden mit Kalkhydrat und wenig Wasser verseift. Dabei verseift sich das Stearin und ein Theil von dem Elain des Talgs, während das Glycerin von dem Wasser aufgelöst wird. Das Verseifungsproduct ist im Wasser unauflöslich und wird durch Waschen vom Glycerin befreit. Das nicht verseifte Elain mengt sich mit der unlöslichen Kalkseife. Man zersetzt diese dann durch Kochen mit Wasser und Schwefelsäure, wobei sich die fetten Säuren und das Elain auf der Oberfläche ansammeln, während sich der schwefelsaure Kalk mit der Flüssigkeit vermischt. Die fetten Säuren werden von der Schwefelsäure befreit, zuerst durch Waschen mit Wasser und darauf durch Schmelzen mit einer Auflösung von neutralem tartrylsauren Kali oder Kalinatron, erhalten durch Auflösen von rohem Weinstein in kohlensaurem Alkali bis zur Sättigung. Von Oelsäure und Elain befreit man die fetten Säuren durch Pressen, anfangs bei einer

niedrigeren Temperatur, und darauf wiederholt bei immer höheren Temperaturen, bis man eine Masse erhalten hat, die zwischen + 56° und 57° schmilzt. Dieses völlige Auspressen ist die wichtigste Operation. Die zuletzt rein ausgepresste Masse ist grofsblättrig-krystallinisch. Werden Lichter daraus gegossen, so bekommen auch diese die grofsblättrige Textur, wodurch sie spröde sind. Um der Masse diese Eigenschaft zu benehmen, fand de Milly ein Mittel in der arsenigen Säure, wodurch, wenn man sie in der geschmolzenen Säure auflöst, diese dann wachsähnlich erstarrt. Aber die daraus fabricirten Lichter verbreiteten beim Verbrennen einen schwachen Geruch nach Arsenik, der insbesondere an dem ausgeblasenen noch glimmenden Docht bemerklich war, daher dieser Zusatz, als nachtheilig für die Gesundheit, von staatswegen verboten wurde. Er schmolz dann die Säuren mit einer geringen Portion Wachs zusammen und fand, dass dieses dieselben Dienste leistet. Viele andere Stearinlichter-Fabrikanten setzen anstatt dessen ein wenig harten Talg hinzu, dessen Gegenwart sich immer durch den scharfen Geruch des ausgeblasenen und noch glühenden Dochts entdecken lässt. De Milly vervollkommnete diese Lichter noch auf mehrfache andere Weise; z. B. wurde der Docht so geflochten, dass er sich beim Verbrennen nach einer Seite biegen muss und daher ganz wegbrennt, ohne dass er geputzt zu werden braucht, wenn das Ende an den Rand der Flamme kommt. Ferner drehte er den Docht einige Male beim Einsetzen, damit sich beim Verbrennen das gekrümmte Ende allmälig eben so viele Male zurückdrehe, um dadurch zu verhindern, dass der obere Rand des Lichts auf der von der Biegung abgewandten Seite höher werde. Er taucht den Docht in eine Lösung von Borsäure und trocknet ihn, um mit der Borsäure die Asche zusammenzuschmelzen, welche dann in Gestalt von kleinen Kugeln allmälig von der Spitze des Dochts abfällt. Dieses letztere Verfahren ist jedoch jetzt aufser Gebrauch gekommen, seitdem es geglückt ist, die fetten Säuren durch Behandlung mit tartrylsaurem Kali von Schwefelsäure zu befreien, ohne dass eine Basis darin aufgenommen wird, wodurch man also keine andere Asche bekommt, als die von den Baumwollenfäden, die durch den Luftstrom weggeführt wird. Die Stearinlichter, so wie sie aus guten Fabriken erhalten

werden, leuchten klarer, als Wachslichter, aber sie brennen in demselben Verhältnisse ein wenig rascher auf, als ein gleiches Gewicht Wachslichter. Sie kosten ungefähr nur halb so viel, wie diese, und ersetzen diese vollkommen, aber sie können brennend nicht so gut getragen werden, wie Wachslichter, weil die geschmolzenen fetten Säuren dünnflüssiger sind als Wachs, und daher leichter aus der kleinen Vertiefung, welche sich unter dem Dochte bildet, verschüttet werden. — Aus der Oelsäure und dem Elain, welche in diesen Fabriken abfallen, wird Seife bereitet, aber das Glycerin hat noch keine Anwendung gefunden.

Oelsäure (*Acidum oleicum*).

Diese Säure hat ihren Namen von Oel aus dem Grunde, weil dieses eine Verbindung derselben mit Lipyloxyd ist, welche den flüssigen Theil der nicht trocknenden Pflanzenöle und des Thierfetts bildet.

Die Veränderlichkeit dieser Säure in der Luft ist die Ursache gewesen, dass man sehr lange Zeit sowohl von ihren Eigenschaften, als auch von ihrer Zusammensetzung einen unrichtigen Begriff gehabt hat. Chevreul's Analyse von derselben und die Versuche aller Chemiker, welche sie nach ihm untersuchten, gaben daher verschiedene Resultate, je nachdem die untersuchte Säure mehr oder weniger verändert war. Bromeis, welcher die Oelsäure aus Butter untersuchte, bemerkte diese Veränderlichkeit, aber er glaubte, dass sie einer der Butter eigenthümlichen Oelsäure angehöre. Zuletzt wurde dieses Verhalten von Gottlieb erforscht, welcher sie 1845 unter Redtenbacher's Leitung studirte, wobei es sich zeigte, dass die reine unveränderte Oelsäure ein bis dahin unbekannter Körper war.

Die Oelsäure wird in grofser Menge in den Stearinlichter-Fabriken gewonnen und kann daraus zu einem niedrigen Preise erhalten werden. Aber sie ist mit viel ölsaurem Lipyloxyd gemengt, und aufserdem enthält sie eine Portion Margarinsäure und Talgsäure aufgelöst. Zur Reinigung muss sie zuerst mit einer Lauge von kaustischem Kali gekocht werden, welche $^1/_4$ ihres Gewichts kaustisches Kali enthält, bis das ölsaure Lipyloxyd vollkommen in ölsaures Kali und in Glycerin

verwandelt worden ist, worauf man die Säure mit Salzsäure abscheidet. Sie wird dann zur Entfernung der Mutterlauge mit Wasser gut ausgewaschen und darauf einige Tage lang bei + 4° oder selbst 0°, wenn die Temperatur dies gestattet, stehen gelassen, wobei der gröfste Theil von den festen fetten Säuren auskrystallisirt, aus denen die flüssige Säure in derselben Temperatur ausgepresst wird. Diese flüssige Säure wird dann mit kaltem Alkohol von 0,84 specif. Gewicht behandelt, worin sich die Oelsäure auflöst, und dies wird mit neuen Portionen fortgesetzt, so lange sich noch Oelsäure auflöst. Sind die festen Säuren durch Abkühlen und Auspressen abgeschieden worden, so löst sich gewöhnlich das Ganze auf. Die Lösung in Alkohol wird bis auf 0° oder ein Paar Grade darunter abgekühlt, aber nicht stärker, wobei die aufgelösten festen Säuren auskrystallisiren. Die Lösung wird abgegossen und der Alkohol davon abdestillirt, wobei die Oelsäure in der Retorte zurückbleibt, auf dem zurückgebliebenen Wasser schwimmend. Diese Oelsäure ist nun ein Gemenge von der reinen Säure mit einer während aller dieser Behandlungen durch die Luft veränderten Säure, von der ihre Farbe gelb bis braungelb sein kann.

Diese gemengten Säuren können während der Winterzeit sehr leicht getrennt werden, wenn man die Oelsäure einer Temperatur von — 6° bis — 14° aussetzt, wobei die reine Säure krystallisirt, aber die veränderte flüssig bleibt. Man giefst das Flüssige ab und entfernt das Uebrige in einer abgekühlten Presse. Das Ausgepresste lässt man schmelzen, kühlt es wieder zum Erstarren ab und presst es von Neuem aus. Dies wird noch mehrere Male wiederholt. Für jede Behandlung in dieser Art wird es weifser und glänzender, so dass es zuletzt in fester Form wie gepresste Talgsäure aussieht. Aber die erhaltene Oelsäure ist dann doch noch nicht rein, sondern sie muss nach dem Schmelzen mit wenig Alkohol vermischt und einer Temperatur von — 6° bis 7° zum Erstarren ausgesetzt werden, wo sie dann in weifsen, glänzenden Nadeln anschiefst, die man auf's Neue auspresst, was der Sicherheit wegen noch einmal wiederholt werden kann. Man trocknet diese in Kohlensäuregas oder im luftleeren Raume.

Die Prüfung der Oelsäure auf ihre Reinheit besteht darin, dass sie nicht unter + 14° schmilzt. Schon Chevreul ent-

deckte bei seinen Versuchen die Eigenschaft der Oelsäure zu krystallisiren, aber er kam nicht auf die Idee, dass die krystallisirte Säure eine andere sein könne als die flüssige.

Aus Seifen, welche von Baumöl, Mandelöl, Rüböl und anderen nicht trocknenden Oelen fabricirt werden, kann man die Oelsäure auf folgende Weise bereiten: Die Seife wird in möglichst dünne Scheiben geschnitten, durch Austrocknen an einem gelinde warmen Orte von allem darin enthaltenen Wasser befreit, darauf mit kaltem wasserfreien Alkohol übergossen, welcher das ölsaure Alkali auflöst und das margarinsaure zurücklässt *). Die Alkohollösung wird abdestillirt, wobei das ölsaure Salz in der Retorte zurückbleibt. Es wird in Wasser aufgelöst, die Lösung, wenn es nöthig ist, filtrirt, mit wenig kaustischem Ammoniak vermischt, damit sich kein Theil von dem Salze in mit Alkali unvollkommen gesättigtem Zustande befindet, und mit Chlorbarium gefällt. Der erhaltene ölsaure Baryt wird mit Wasser gut ausgewaschen. Dieser Niederschlag besteht nun aus der Verbindung der beiden Säuren mit Barylerde, von denen das der veränderten Säure in einem gröfseren Verhältnisse in Alkohol auflöslich ist, als das der unveränderten. Dieses Verhalten wurde von Gottlieb entdeckt, dem es dadurch glückte, die reine Oelsäure darzustellen.

Nach seiner Vorschrift kocht man den getrockneten Niederschlag mit Spiritus von mittlerer Stärke, bis er damit gesättigt worden ist, worauf man die Lösung siedend heifs filtrirt und dann erkalten lässt. Dieses wird wiederholt, bis sich das Barytsalz aufgelöst hat. Beim Erkalten krystallisirt der ölsaure Baryt aus, während das Salz der veränderten Säure in der Lösung bleibt, welche gelb ist, die Krystalle dagegen farblos sind. Da der Theil von dem Salze, welcher sich noch nicht auflösen konnte, in der siedenden Flüssigkeit schmilzt, so kann das Auflösen nicht über freiem Feuer geschehen, weil dadurch der geschmolzene Theil zu stark erhitzt werden kann und anfängt zersetzt zu werden. Die abgegossene Lösung, welche beim Erkalten Krystalle abgesetzt hat, wird bis zur

*) Wendet man Aether, anstatt Alkohol an, so bleibt das margarinsaure Alkali noch sicherer zurück, in so fern es völlig neutral ist. Im entgegengesetzten Falle zieht der Aether ein wenig Margarinsäure aus.

Hälfte abdestillirt, worauf sie beim Erkalten noch mehr krytallisirtes Salz giebt. Das krystallisirte Barytsalz wird noch ein paar Mal aus siedendem Spiritus umkrystallisirt, um es mit Sicherheit rein zu erhalten. Das reine Salz wird dann in eine Flasche gebracht, welche ganz mit einer warmen Lösung von Tartrylsäure in Wasser angefüllt ist, und darin sogleich verschlossen, worauf man sie in derselben Temperatur, welche sie hat, erhält, bis das Barytsalz vollkommen zersetzt worden ist, zu welchem Zweck die Tartrylsäure im Ueberschuss zugesetzt werden muss.

Die abgeschiedene Säure schwimmt dann farblos oben auf. Man nimmt sie mit einer Pipette ab und bringt sie sogleich in kleine vor der Lampe ausgeblasene Glasgefäfse mit ausgezogenem Hals, welche man damit anfüllt und sogleich durch Ausziehen, so nahe vor der Säure wie möglich, zuschmilzt. Will man vorher die anhängende Mutterlauge so viel wie möglich auswaschen, welche sie jedoch nicht auflöst, so muss dies mit gekochtem und in einem verschlossenen Gefäfse erkalteten Wasser geschehen, so wie auch in einem Gefäfse, welches vorher mit Kohlensäuregas oder Wasserstoffgas gefüllt worden ist, weil sie in der Luft sogleich durch Aufnahme von Sauerstoff gelb wird.

Die Oelsäure hat folgende Eigenschaften: Sie ist farblos, ohne Geruch und Geschmack. Aus ihrer gesättigten Lösung in wasserhaltigem Alkohol schiefst sie bei 0° oder einige Grade darunter in langen weifsen Nadeln an, welche sich im luftleeren Raume über Schwefelsäure und in der Luft gut erhalten, ohne sich zu verändern, bis zu + 14°, welches ihr Schmelzpunkt ist. Darüber wird die Säure flüssig und sie fängt dann sogleich an gelb zu werden. Die flüssige Säure erstarrt nicht eher als bei — 4°, und sie zieht sich dann so stark zusammen, dass der erstarrte Theil Risse bekommt und durch diese die noch flüssige Säure hervorpresst. In fester Form ist sie hart. Ihr specif. Gewicht ist unter 0,9. Chevreul fand das specif. Gewicht der mit der oxydirten Säure gemengten Oelsäure = 0,898 bei + 18°. Das sp. Gewicht der reinen Säure muss also noch niedriger sein. Sie reagirt nicht sauer auf Lackmuspapier, nicht einmal, wenn sie in Alkohol aufgelöst ist; aber sobald sie Sauerstoff aus der Luft aufgenommen hat und dadurch gelb geworden ist, so röthet sie Lackmus-

papier. Von Wasser wird sie etwas aufgelöst, so dass bei ihrer Ausfällung aus ihren Salzen mit einer stärkeren Säure in der Flüssigkeit viel aufgelöst bleibt, was aber daraus durch Aether ausgezogen werden kann. Wird die Oelsäure mit Wasser von + 20° geschüttelt, so löst dieses Oelsäure auf. War die Säure gefärbt, so erhält man doch eine ungefärbte Lösung in Wasser, und die Säure, welche Aether aus dem Wasser auszieht, ist es ebenfalls, aber die Aetherlösung wird beim Verdunsten in der Luft gelblich. Mit wasserfreiem Alkohol und mit Aether lässt sich die Oelsäure nach allen Verhältnissen vermischen.

Die Oelsäure besteht nach Gottlieb's Analysen sowohl der flüssigen Säure als auch ihrer Salze aus:

	Wasserfrei.		Die flüssige Säure.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	36	79,162	36	76,640
Wasserstoff . . .	66	12,056	68	12,025
Sauerstoff . . .	3	8,782	4	11,335

Atomgewicht = 3416,16 . $C^{36}H^{66}O^{3} = \overline{O}l$. Die flüssige Säure ist $\dot{H} + \overline{O}l$, ihr Atomgewicht ist 3528,64, und ihr Wassergehalt beträgt 3,188. Die Oelsäure weicht also von dem bei der Margarinsäure angeführten Verhältniss ab, dass nämlich die wasserhaltige Säure gerade doppelt so viele Atome Wasserstoff als von Kohlenstoff enthält.

Die, welche vor Gottlieb die Oelsäure analysirten, fanden, wie es ganz natürlich war, mehr Sauerstoff darin. Chevreul nahm 5 At. Sauerstoff darin an, Varrentrapp und Bromeis nur 4, aber immer mit einer gröfseren Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen.

Chevreul, welcher noch nicht die fast vollkommene Trennbarkeit der ölsauren Salze von den margarinsauren mit Aether kannte, und welcher daher Schwierigkeiten hatte, diese Säuren bei seinen Analysen von Oelen und Fett genau befreit zu bekommen, arbeitete durch directe Versuche eine Tabelle aus, durch deren Anwendung man nach dem Erstarrungspunkte der Gemische von fetten Säuren die relativen Quantitäten beurtheilen kann, in welchen Margarinsäure und Oelsäure gemengt sind. Ich theile hier diese Tabelle mit, aber mit der Bemerkung, dass das, was hier Oelsäure genannt wird, zufällige Gemenge von reiner und von durch die Luft veränderter Oelsäure sind.

Oelsäure.	Margarinsäure.	Wird unklar bei:	Gesteht bei:	Oelsäure.	Margarinsäure.	Schmelzpunkt.	Oelsäure.	Margarinsäure.	Schmelzpunkt.	Oelsäure.	Margarinsäure.	Schmelzpunkt.
99	1	+ 2°	0°	74	26	35,5	49	51	44,3	24	76	49,5
98	2	7	+ 2°	73	27	36	48	52	44,5	23	77	49,8
97	3	7	3	72	28	36 5	47	53	45	22	78	50
96	4	7,5	5	71	29	37	46	54	45	21	79	50
95	5	9,5	7	70	30	37,5	45	55	45,7	20	80	50,2
94	6	11	8	69	31	38	44	56	46	19	81	50,3
93	7	15	9	68	32	38,5	43	57	46,3	18	82	50,7
92	8	15	10	67	33	38,7	42	58	46,5	17	83	51
91	9	16	14	66	34	39	41	59	46,7	16	84	51,5
90	10	21	17	65	35	39,5	40	60	47	15	85	51,8
89	11	25	18	64	36	39,7	39	61	47,7	14	86	52
88	12	26	21	63	37	40	38	62	47,7	13	87	52
87	13	26	24	62	38	40,3	37	63	47,8	12	88	52,5
86	14	27	25,5	61	39	41	36	64	48	11	89	52,5
85	15	28	*) 26,5	60	40	41	35	65	48	10	90	53
84	16	30	27,5	59	41	41,7	34	66	48	9	91	53
83	17	30	28,5	58	42	42	33	67	48,2	8	92	53,2
82	18	32	29,5	57	43	42	32	68	48,3	7	93	54
81	19	32	30,5	56	44	42,2	31	69	48,5	6	94	54
80	20	32,5	31,5	55	45	42,5	30	70	48,5	5	95	54
79	21	35	32	54	46	43	29	71	48,5	4	96	54,2
78	22	35	33	53	47	43,5	28	72	48,7	3	97	54,7
77	23	36	34	52	48	43,7	27	73	49,2	2	98	55
76	24	36	34,5	51	49	44	26	74	49,5	1	99	55
75	25	36,5	35,5	50	50	44	25	75				

Oelsaure Salze, soweit sie die Verbindungen der reinen Säure mit Basen betreffen, sind noch gar nicht studirt, und es ist noch nicht ausgemittelt worden, ob es überhaupt möglich ist, durch Behandlung der Oelsäure mit Alkali, wie gewöhnlich

*) Von dieser Zahl an sind die Thermometergrade Schmelzpunkte.

im schwachen Ueberschuss, eine Verbindung darzustellen, worin die Oelsäure nicht schon einem gröfseren oder geringeren Theil nach auf Kosten der Luft eine Veränderung erlitten hat. Aber die reinen ölsauren Salze lassen sich aus reinem ölsauren Baryt bereiten, wenn man ihn mit einem Ueberschuss von dem schwefelsauren Salze, welches die beabsichtigte Base enthält, zu Pulver reibt und, nachdem er damit hinreichend fein gerieben und genau gemengt ist, das Gemenge mit Alkohol von 0,833 übergiefst, die Flasche verschliefst und in gelinder Wärme digeriren lässt, wobei sich dann schwefelsaurer Baryt bildet und das neue ölsaure Salz von dem Alkohol aufgelöst wird, welcher dann davon in einem Strom von luftfreiem Wasserstoffgas abdestillirt wird. Die bis jetzt studirten ölsauren Salze sind solche zufällige Gemenge von dem Salz der unveränderten Säure mit dem der veränderten Säure gewesen, so wie sie aus der aus ölsaurem Alkali abgeschiedenen gelben Oelsäure erhalten werden.

Diese Salze werden neutral und als zweifachsaure erhalten, und von verschiedenen Erden und Metalloxyden basisch. Die neutralen mit alkalischer Basis sind in Wasser auflöslich und werden aus dieser Lösung weit weniger vollständig durch Auflösen von Salzen darin abgeschieden als die talgsauren und margarinsauren. Ihre Auflösung wird beim Concentriren schleimig, und sie trocknet zuletzt zu einer ganz amorphen Masse ein. Die mit einem gröfseren Ueberschuss an Oelsäure sind unlöslich und flüssig wie die Säure. Die ölsauren Salze sind in kaltem wasserfreien Alkohol und Aether auflöslich, wodurch sie sich leicht von den margarinsauren und talgsauren Salzen unterscheiden lassen, welche darin unlöslich sind.

Oelsaures Kali. a) *Neutrales*, $\dot{K}\overline{O}l$, erhält man, wenn eine auf die zuvor erwähnte Weise von margarinsaurem Salz gereinigte Auflösung des Salzes mit kaustischem oder kohlensaurem Kali, oder auch mit Chlorkalium vermischt wird, bis dass sich aus der Flüssigkeit das ölsaure Kali abscheidet, welches man auf Papier nimmt, abtropft, auspresst, trocknet und in dem 3- bis 4fachen Gewicht wasserfreien Alkohols auflöst, welcher das zur Fällung angewandte Salz zurücklässt. Die Alkoholauflösung wird langsam abgedampft, wobei sich bisweilen Krystalle von ölsaurem Kali bilden. Eingetrocknet ist es farblos, leicht zu pulvern, fast ohne Geruch, und schmeckt

bitter und zugleich alkalisch. Wird es mit seinem doppelten Gewichte Wassers vermischt, so schwillt es darin zu einer durchsichtigen Gallerte auf, und setzt man noch einmal so viel Wasser zu, so verwandelt es sich in eine syrupartige Flüssigkeit (Seifenleim). Mit noch mehr Wasser verdünnt, erhält es sich klar, scheint aber doch nach längerer Zeit ein schleimiges, saures, ölsaures Kali abzusetzen. In feuchter Luft zerfliefst es langsam, und nimmt bis das 1,66 fache seines Gewichtes Wasser auf. 1 Thl. ölsaures Kali, mit 1 Thl. Alkohol von 0,821 vermischt, verbindet sich bei + 13° nicht damit. Aber bei + 50° bildet es eine vollständige Auflösung, die sich bei + 40°,5 zu trüben anfängt, bei + 30° eine breiartige Masse, und bei + 12° fest ist. Wird das Salz mit Hülfe der Wärme in 2 Thln. Alkohol aufgelöst, so erhält sich die Auflösung bei + 12° klar; bei + 10° setzt sie einige Krystalle vom Salze ab, und auf 100 Thle. Alkohol enthält dann die übrigbleibende Auflösung 46,4 Thle. Salz. 100 Thle. Aether lösen im Kochen 3,43 Thle. Salz auf, und nach dem Erkalten erhält sich die Flüssigkeit klar. c) *Zweifach-ölsaures Kali*, $\dot{K}\overline{Ol}^2$. erhält man, wenn 100 Thle. Oelsäure mit einer Auflösung von 8,35 Thln. wasserfreien Kali's, d. h. mit 9,95 bis 10 Thln. geschmolzenen Kalihydrats in 400 Thln. Wassers, vermischt, und dieses Gemische bei gelinder Wärme digerirt wird. Es bildet dann eine gelatinöse Masse, die sich mit 1000 Mal so viel Wasser vermischen lässt, ohne davon aufgelöst oder zersetzt zu werden. Die schleimige Masse ist sehr schwer vom Filtrum zu bringen. Das Salz ist sowohl in kaltem als in warmem Alkohol auflöslich, und die Auflösung röthet Lackmus; beim Verdünnen mit Wasser wird sie aber wieder blau, obgleich nichts sichtbar daraus gefällt wird.

Oelsaures Natron, $\dot{Na}\overline{Ol}$, erhält man sowohl aus Natronseife, auf die Weise, wie das Kalisalz, als auch dadurch, dass man die Säure in einer Auflösung von kaustischem Natron im Ueberschuss auflöst. Das Salz bildet eine in der alkalischen, selbst warmen Flüssigkeit unauflösliche Gallerte, die beim Erkalten erhärtet. Sie wird aus der Flüssigkeit genommen, zerdrückt und ausgepresst, und darauf, wie das Kalisalz, mit Alkohol behandelt. Wird diese Auflösung in Alkohol verdunsten gelassen, so bleibt das Salz in Gestalt einer festen, halb durchsichtigen Masse zurück, die spröde ist und sich leicht vom

Glase ablöst. Es ist farblos, hat wenig Geruch und schmeckt alkalisch. Es löst sich sehr leicht in 10 Thln. Wassers von + 12° auf. Es zieht zwar hygroskopische Feuchtigkeit an, zerfliefst aber nicht. Verdünnung mit Wasser bringt, wenigstens nicht in kürzerer Zeit, keinen Niederschlag von saurem ölsauren Natron hervor. Mit 5 Thln. Alkohols von 0,821 geht keine Auflösung in der Kälte vor sich, und nur unvollständig in der Wärme. Von 10 Thln. wird es mit Hülfe der Wärme aufgelöst, bei + 32° fängt die Auflösung an sich zu trüben. 100 Thle. Alkohol behalten bei + 13° nur 4,84 Thle. ölsaures Natron aufgelöst. 100 Thle. Aether lösen bei seinem Kochpunkt nicht 2 Thle. Salz auf; beim Erkalten trübt er sich und behält bei + 10° nur 1,14 Thle. aufgelöst, was einen grofsen Ueberschuss von Oelsäure enthält und Lackmus röthet. Ein *zweifach-ölsaures Natron* existirt, ist aber nicht untersucht.

Oelsaures Ammoniumoxyd, $\dot{N}H^4\overline{Ol}$, entsteht durch Vermischen von Oelsäure mit kaustischem Ammoniak; die Verbindung geht sogleich mit Wärme-Entwickelung vor sich, das Salz scheidet sich in gelatinöser Form ab, löst sich aber durch Verdünnung mit Wasser vollständig auf; die Auflösung trübt sich beim Kochen und verliert Ammoniak.

Oelsaure Baryterde. Neutrale, $\dot{B}a\overline{Ol}$, entsteht sowohl durch Vereinigung der Oelsäure mit Baryterdehydrat, oder selbst kohlensaurer Baryterde im Kochen, als auch durch Fällung von Chlorbarium mit ölsaurem Natron. Sie bildet ein in Wasser unauflösliches, farbloses und geschmackloses Pulver, das in geringem Grade in kochendem Alkohol auflöslich ist. In Alkohol aufgelöste Oelsäure löst dieselbe zu einem Salz mit grofsem Säure-Ueberschuss auf. Sie löst sich auch in einer bestimmten Menge in Oelsäure auf, aber diese sauren Salze sind nicht näher untersucht. Die Verbindung der reinen Oelsäure mit Baryterde schiefst aus der Lösung des neutralen Salzes in siedendem Alkohol von 0,84 bis 0,85 specifischem Gewicht beim Erkalten in feinen krystallinischen Schuppen an, welche schneeweifs sind und so leicht zergehen, dass sie in einer im Sieden gesättigten Lösung des Salzes in Alkohol zu einem wasserklaren Liquidum schmelzen, welches beim Erkalten milchweifs erstarrt. Dies ist bis jetzt das einzige von der reinen Säure bekannte Salz.

Folgende Salze entstehen alle durch doppelte Zersetzung

mittelst der kochenden Auflösungen von ölsaurem Natron und einem auflöslichen Salz der Base: *Oelsaure Strontianerde*, pulverförmig, wie das Baryterdesalz. *Oelsaure Kalkerde*, farblos, pulverförmig, bei gelinder Wärme schmelzend. *Oelsaure Talkerde*, weifse halbdurchsichtige, zwischen den Fingern erweichende Körner. *Oelsaures Zinkoxyd*, weifs, pulverförmig, schmilzt unter + 100°, *Oelsaures Kobaltoxyd* scheidet sich schwierig ab, ist blaugrün, und wird, wie das Oxydhydrat, an der Luft grün. *Oelsaures Nickeloxyd* scheidet sich schwierig ab und bildet ein apfelgrünes Pulver. *Oelsaures Kupferoxyd* ist grün und so leicht schmelzbar, dass es schon flüssig zu werden anfängt, wenn es dem unmittelbaren Sonnenlicht ausgesetzt wird. *Oelsaures Chromoxyd*, durch Fällung dargestellt, ist violett, erhält sich lange weich, erhärtet aber zuletzt an der Luft.

Oelsaures Bleioxyd. a) *Neutrales Salz*, $\dot{Pb}\overline{Ol}$, entsteht sowohl durch wechselseitige Zersetzung, als durch Zusammenschmelzen von 100 Thln. Oelsäure mit 39,2 Thln. Bleioxyd. Es ist eine graue, durchscheinende Masse, erweicht zwischen den Fingern, und schmilzt bei ungefähr 65°. Alkohol von 0,823 löst es im Sieden ziemlich leicht auf, eben so siedender Aether, kalter löst es nur langsam auf. Die Auflösung ist klar, und was zurückbleibt, hat seine Neutralität nicht verändert. Auch von Terpenthinöl und Petroleum wird es aufgelöst, und die in der Wärme gesättigte Lösung coagulirt beim Erkalten. Das durch Fällung auf nassem Wege gebildete Salz enthält Wasser, und bildet eine gelbe, schleimige Masse. Im wasserfreien Zustand mit Bleioxyd zusammengeschmolzen, nimmt das neutrale keine weitere Menge von Basis auf. — b) *Zweifach*, $\dot{Pb}\overline{Ol}^2$, entsteht durch Zusammenschmelzen von 100 Thln. Oelsäure mit 19,6 Thln. Bleioxyd. Ueber + 25° ist die Verbindung flüssig wie ein Oel; darunter ist sie eine weiche, klebrige, terpenthinartige Masse. Weingeist löst im Sieden nur wenig davon auf, beim Erkalten setzt sich ein grofser Theil des Aufgelösten als neutrales Salz ab, indem Oelsäure im Alkohol gelöst bleibt. Aether löst die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, zersetzt sie aber zugleich, denn was sich auflöst ist ein saureres Salz; es bleibt ein basisches zurück, welches veränderlich zusammengesetzt ist und an Aether Oelsäure abtritt. Von Terpenthinöl und Petroleum wird das saure

Salz ohne Zersetzung aufgelöst, und ohne dass sich die Auflösung beim Erkalten trübt.

Oelsaures Silberoxyd, $\dot{A}g\bar{Ol}$, ist ein weifser Niederschlag, welcher selbst von der reinen Säure wenig Bestand hat. Er bekommt bald eine dunklere Farbe, und Silber wird reducirt, indem sich die Säure auf Kosten des Silberoxyds höher oxydirt.

Verwandlungen der Oelsäure. Sehr wenige Körper veranlassen durch ihre Verwandlungen die Bildung einer so grofsen Anzahl von anderen Säuren, wie die Oelsäure. Nicht weniger als 26 Säuren sind als Producte ihrer Verwandlungen angegeben worden, welche auf ungleichen Wegen stattfinden, und vielleicht entdeckt man durch den Einfluss anderer noch nicht versuchter Verwandlungsweisen noch mehrere.

1. Durch *Oxydation an der Luft.* Die Oelsäure hat, wie bereits angeführt wurde, die Eigenschaft, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und dadurch gelb zu werden. Die Veränderung, welche sie dabei erleidet, ist verschieden je nachdem sie bei gewöhnlicher Temperatur der Luft oder bei $+ 100^{0}$ stattfindet. Im ersteren Falle wird darin der Gehalt an Sauerstoff vergröfsert und der an Wasserstoff für jedes von der Säure aufgenommene Atom Sauerstoff um 2 At. vermindert, so dass die eine Hälfte von dem Sauerstoff, welcher aufgenommen wird, zur Bildung von Wasser verwandt wird, während die andere Hälfte mit der Säure in Verbindung tritt. Bei $+ 100^{0}$ verliert sie auch Kohlenstoff, so dass für jedes aufgenommene Atom Sauerstoff 2 At. Kohlenstoff austreten und in Kohlensäure verwandelt werden, und 2 At. Wasserstoff, welche Wasser bilden, so dass von dem Sauerstoff, welcher aufgenommen wird, $1/6$ in der Säure bleibt und $5/6$ zur Bildung von Kohlensäure und Wasser verwandt werden.

a) *Veränderung der Oelsäure bei gewöhnlicher Lufttemperatur.* Sie findet im Anfange ziemlich rasch statt, nimmt aber dann ab, und scheint bei einem gewissen Verhältnisse zwischen der neu gebildeten und der unveränderten Säure aufzuhören. Bromeis fand, dass sie, sehr kurze Zeit mit Sauerstoffgas in Berührung gestellt, ihr 20faches Volum von dem Gas absorbirt hatte. Die Säure färbt sich dabei gelb, selbst braungelb, und bekommt viel mehr ausgedrückte elektronegative Eigenschaften, so dass sie dann stark Lackmuspa-

pier röthet, und einen bitteren Geschmack annimmt, welcher lange nachher ein Brennen im hinteren Theile des Schlundes zurücklässt. Bromeis, welcher zuerst eine so veränderte Säure untersuchte, beobachtete, dass sie nicht die eigentliche Oelsäure war, und hielt sie für eine eigenthümliche, der Butter angehörende Säure, woraus er auch die Säure auszog, womit er die Versuche anstellte; er nannte sie *Butterölsäure*. Wir nennen sie:

Olansäure. Völlig rein ist jedoch diese Säure noch nicht dargestellt worden. Gottlieb schied sie aus der Lösung von ölsaurem Baryt in Alkohol ab, nachdem sich daraus der reine ölsaure Baryt in Krystallschuppen abgesetzt hatte. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb ein braunes, schmieriges Barytsalz zurück, welches ranzig roch und welches 14,28 bis 15,63 Proc. Baryt enthielt. Beim Behandeln mit Salzsäure schied sich eine rothbraune, ölige, zähe Säure ab, welche sehr ranzig roch und schmeckte, und welche auf Lackmuspapier sehr sauer reagirte. Sie klebt die Finger zusammen, aber sie erstarrt nicht bei einem Kältegrade von — 14°. Sie löst sich nicht in Wasser auf, und kocht man sie in einer Retorte mit Wasser, so besitzt das Destillat sehr wenig von dem ranzigen Geruch und Geschmack, den die so gekochte Säure behält. Inzwischen verliert sie allmälig, besonders durch Auflösen in einer Lauge von kohlensaurem Kali und Ausfällen mit Salzsäure, den ranzigen Geruch und Geschmack, was eine weiter gehende Verwandlung auszuweisen scheint, die bei der Behandlung fortschreitet. Wird sie dann in Alkohol aufgelöst und die Lösung mit Wasser vermischt, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, die sich nicht klärt.

Die Olansäure ist leicht löslich selbst in wasserhaltigem Alkohol und sogar in gewöhnlichem Branntwein. Ihre Farbe scheint von einer fremden Einmengung herzurühren, denn wenn man sie mehrere Male nach einander in Alkohol auflöst und durch Wasser wieder ausfällt, so wird sie für jedes Mal blasser. Gottlieb versuchte die Zusammensetzung dieser Säure zu bestimmen, aber nicht auf die Weise, dass er die so bereitete Säure analysirte, sondern er liefs reine Oelsäure in dünner Schicht mehrere Tage lang in Berührung mit Luft stehen und analysirte sie dann, wobei das Resultat der Analyse sehr wohl mit der Formel $\dot{H} + C^{36}H^{64}O^{4}$ übereinstimmte.

Aber die Säure, welche er analysirte, setzte in einer Temperatur von — 6° bis 8° Krystalle von Oelsäure ab, und sie war also eine mit dieser noch gemengte Olansäure, deren Zusammensetzung also noch unbekannt ist.

Ebenso sind auch die *Salze*, welche sie mit Basen bildet, noch wenig bekannt. Die mit Baryt und Alkohol von Oelsäure abgeschiedene Olansäure löst sich leicht und mit gelbbrauner Farbe in einer Lösung von kohlensaurem Natron unter Entwickelung von Kohlensäuregas auf. Wird die Lösung in gelinder Wärme verdunstet und der trockene Rückstand mit Alkohol behandelt, so bleibt kohlensaures Natron zurück, und die Lösung enthält dann olansaures Natron, welches beim Verdunsten des Alkohols zurückbleibt in Gestalt einer gesprungenen, halbdurchsichtigen, amorphen Masse. Das Salz löst sich leicht in Wasser, die Lösung reagirt schwach alkalisch auf Lackmuspapier, wird beim freiwilligen Verdunsten zuletzt dickflüssig, gelatinirt aber nicht, und lässt am Ende eine gesprungene Masse zurück, welche einen anfangs sehr bitteren und hintennach zugleich scharfen Geschmack hat. Gottlieb versetzte eine Alkohollösung von der Säure, von welcher er die Analyse gemacht hatte, mit ein wenig Ammoniak, und setzte dann salpetersaures Silberoxyd hinzu, wodurch ein Niederschlag gebildet wurde, welcher weifs und flockig war und sich nicht in der Flüssigkeit zersetzte, wie dies mit ölsaurem Siberoxyd geschieht. Diesen Niederschlag fand er aus $\dot{A}g + 3C^{36}H^{64}O^{4} + 3\dot{H}$ zusammengesetzt. Die Bildung dieser Säure in den Oelen ist die Ursache des Ranzigwerdens derselben. Eine vollständigere Kenntniss derselben, als wir bis jetzt von ihren Eigenschaften und von ihrer Zusammensetzung erhalten haben, wäre sehr wichtig.

b) *Verwandlung der Oelsäure durch die Luft bei* + 100°. In dieser Temperatur wird das Sauerstoffgas viel rascher aus der Luft absorbirt, und dabei entwickelt sich auch Kohlensäure. Die Säure färbt sich und der ranzige Geruch und Geschmack stellen sich rasch ein. Die Säure, welche sich auf diese Weise bildet, könnte

Olensäure genannt werden. Gottlieb, welcher dieses Verhalten entdeckte, analysirte eine Oelsäure, die er in dünner Schicht 5 Stunden lang dem freien Zutritt der Luft bei + 100° ausgesetzt hatte, und fand sie nach der Formel

$\dot{H} + C^{34}H^{64}O^{4}$ zusammengesetzt. Die Oelsäure hatte also 2 At. Kohlenstoff und 1 At. Wasser abgegeben, aber dafür 1 At. Sauerstoff aufgenommen. Inzwischen wurde der Versuch nicht so angestellt, dass man daraus schliefsen könnte, ob die Verwandlung vollendet war, oder ob durch längeres Behandeln in der Luft bei + 100° dieselbe noch weiter eingreift. Die Eigenschaften und die Verbindungen der Olensäure sind noch nicht näher studirt worden.

Es ist klar, dass die Oelsäure, welche vor Gottlieb studirt worden ist, und welche in höheren und niedrigeren Temperaturen dem Einfluss der Luft ausgesetzt gewesen war, ein Gemenge von Oelsäure mit Olansäure und Olensäure gewesen sein muss.

2. Durch *Salzbilder*. Die Angaben von Fremy deuten darauf hin, dass die Oelsäure mit den Salzbildern Wasserstoff auswechselt, und dass dadurch eigenthümliche Chlor- und Brom-haltige Säuren gebildet werden, die aber nicht untersucht worden sind.

3. Durch *concentrirte Schwefelsäure*. Die Oelsäure vereinigt sich leicht und ohne Zersetzung mit concentrirter Schwefelsäure. Die erhaltene Lösung wird durch Wasser gefällt, aber ob dabei eine Veränderung in der Oelsäure stattgefunden hat, ist noch nicht untersucht worden. In der Wärme zerstören sie sich einander, und die Masse schwärzt sich unter Entwickelung von schwefligsaurem Gas.

Bei der Verwandlung der Margarinsäure durch concentrirte Schwefelsäure führte ich Fremy's Behandlung des Baumöls mit Schwefelsäure an, und dass Wasser aus dieser Verbindung eine gepaarte Schwefelsäure abscheidet, in welche sowohl die Oelsäure als auch die Margarinsäure eingetreten ist, und welche bei ungleichen Temperaturen mit Wasser verschiedene Zersetzungsproducte giebt. Ich verweise zur Erinnerung auf das im Anfange der Operation zu ihrer Bereitung Angeführte.

a) Mit *Wasser von gewöhnlicher Lufttemperatur*. Die abgeschiedene, von der Paramargarinsäure ausgepresste flüssige Säure bekam von Fremy den Namen *Metaoleinsäure* wir wollen jedoch, weil sie nicht mit der Oelsäure isomerisch ist, ihren Namen verändern in

Oleonsäure. Sie enthält sehr wenig Paramargarinsäure auf-

gelöst und die geringe Menge, welche noch darin enthalten sein kann, krystallisirt daraus bei einer Temperatur von — 2° bis 3° aus.

Die Oleonsäure ist flüssig, schwach in's Gelbe sich ziehend, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Aether. Ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol ist so grofs, dass man mit siedendem Alhohol die Spur von Margarinsäure ausziehen kann, welche darin noch zurückgeblieben sein konnte. Diese Eigenschaft unterscheidet sie bestimmt von der Oelsäure.

Sie besteht nach Fremy's Analysen aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	36	76,639	36	74,272
Wasserstoff . .	68	12,025	70	11,996
Sauerstoff	4	11,336	5	13,732.

Atomgewicht 3528,64 . $C^{36}H^{68}O^{4} = \bar{O}leo$. Die freie Säure ist $\dot{H} + \bar{O}leo$; sie hat 3641,12 Atomgewicht und enthält 3,089 Proc. Wasser. Die wasserfreie Säure ist isomerisch mit wasserhaltiger Oelsäure, und sie ist also dadurch entstanden, dass die Bestandtheile von 1 At. Wasser sich mit 1 At. Oelsäure vereinigt haben, ein Verhalten, welches von Fremy nicht bemerkt werden konnte, da ihm bei der Entdeckung der Oleonsäure die richtige Zusammensetzung der Oelsäure noch unbekannt war. Die von ihm angegebenen Atom-Verhältnisse waren daher auch nicht die hier angegebenen.

Oleonsaure Salze. Sie sind denen der Oelsäure sehr ähnlich. Die neutralen mit alkalischer Basis können, wiewohl mit einiger Schwierigkeit, krystallisirt erhalten werden. Die zweifach-sauren und die mit Erden und mit Metalloxyden sind unauflöslich. Im Uebrigen ist über sie nichts weiter angegeben worden, als dass sie eine ausgezeichnete Neigung haben, saure Salze zu bilden, und dass oft unter ihnen wasserhaltige Salze vorkommen, worin auf 2 At. Salz nicht mehr als 1 At. chemisch gebundenes Wasser enthalten ist.

b) *Zersetzung mit siedendem Wasser.* Das Gemenge von fetten Säuren, welches dadurch abgeschieden wird, besteht aus fester Piotinsäure und einer flüssigen fetten Säure, welche Fremy *Hydrooleinsäure* genannt hat, der wir aber den Namen

Paraoleonsäure geben wollen, weil sie mit der Oleonsäure isomerisch ist. Wiewohl sie durch Auspressen aus der Piotinsäure erhalten werden kann, so ist es doch bequemer, die Säuren mit Alkohol zu vermischen, worin sich die Piotinsäure kalt wenig auflöst. Die Lösung wird von der ungelösten Piotinsäure abgegossen, und 24 bis 48 Stunden lang einer Temperatur unter 0° ausgesetzt, wobei sich die Piotinsäure, welche sich mit aufgelöst haben konnte, wieder absetzt. Die Lösung wird filtrirt und verdunstet, wobei die Paraoleonsäure in Gestalt eines schwach gelblichen Oels zurückbleibt. Sie hat einen schwachen ätherartigen Geruch, vielleicht eine Folge der Einwirkung des Alkohols. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie enthält 1 At. basisches Wasser und ist in Betreff des Atomgewichts und der Zusammensetzung ganz übereinstimmend mit der Oleonsäure, weshalb ich in dieser Beziehung auf die Zahlen für diese hinweise.

Ihre *Salze* sind den oleonsauren ähnlich, selbst in der Neigung, 1 At. chemisch gebundenes Wasser auf 2 At. Salz aufzunehmen. Der einzige von Fremy angegebene Unterschied besteht darin, dass die paraoleonsauren Salze mit alkalischer Basis viel leichter in Wasser auflöslich sind, als die oleonsauren.

Oleonschwefelsäure ist eine gepaarte Schwefelsäure, die, nach Fremy, erhalten wird, wenn man die Oleonsäure in concentrirter Schwefelsäure auflöst, was mit so grofser Wärme-Entwickelung stattfindet, dass die Hitze ohne besondere Vorsichtsmafsregeln die neue Verbindung zerstören würde. Die Schwefelsäure muss daher mit einem Kältegemisch umgeben und die Oleonsäure in kleinen Portionen nach einander hinzugesetzt werden. Beim Vermischen der Verbindung mit Wasser scheidet sich die Oleonschwefelsäure ab und sie schwimmt dann oben auf, weil sie in Wasser nicht auflöslich ist, welches eine gewisse Quantität Schwefelsäure enthält. Die oben auf schwimmende Säure kann durch Waschen mit geringen Quantitäten Wassers von der sauren Mutterlauge befreit werden. Sie ist dann in Wasser auflöslich und kann mit Basen zu eigenthümlichen Salzen gesättigt werden. Wird aber die Lösung mit vielem Wasser verdünnt und sich selbst überlassen, so trennen sich die Säuren allmälig, so dass sich die Oleon-

säure auf der Oberfläche ansammelt. Erhitzt man die Lösung bis zum Sieden, und kocht man sie einige Augenblicke, so ist die abgeschiedene Säure Paraoleonsäure. Die Oleonschwefelsäure soll, nach Fremy's Versuchen, aus $2\,\overline{\text{O}}\text{leo} + \dot{\text{H}}\dddot{\text{S}}$ bestehen.

Die Oleonsäure und Paraoleonsäure veranlassen bei der *trockenen Destillation* die Bildung von einerlei Zersetzungsproducten. Aller Sauerstoff der Säure vereinigt sich mit 2 At Kohlenstoff zu 2 At. Kohlensäure, während sich der Rest von dem Kohlenstoff mit dem Wasserstoff zu flüchtigen Oelen vereinigt, welche mit dem basischen Wasser zugleich übergehen. Dabei wird jedoch ein Theil von diesen Säuren gleichzeitig auf eine andere Weise zersetzt, wodurch brenzliche Producte entstehen.

Das Product der Destillation enthält eine geringe Quantität von noch unzerstörter Säure, welche durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge abgeschieden wird. Die dabei ungelöst gebliebene, öläbnliche Masse wird rectificirt und die Destillation unterbrochen, wenn der Siedepunkt über + 100° gestiegen ist, weil dann der Rückstand in der Retorte dem gröfsten Theil nach nichts anderes als brenzliches Oel ist.

Das Uebergegangene wird durch Chlorcalcium vom Wasser befreit und dann wieder rectificirt. Sobald dabei der Siedepunkt, welcher sich fortwährend erhöht, auf + 90° gestiegen ist, wird die Vorlage gewechselt, und die Destillation fortgesetzt, bis der Siedepunkt anfängt + 110° zu übersteigen, worauf man sie unterbricht.

Durch sorgfältige fractionirte Destillationen, wobei man von der ersten Portion, welche übergeht, den ersten Theil besonders auffängt, und von der zweiten den letzten Theil, kann man daraus zwei flüchtige Oele abscheiden, von denen das eine so flüchtig ist, dass es seinen Siedepunkt bei + 55° hat, und das andere um so viel weniger flüchtig, dass es erst bei + 110° siedet. Das Uebrige ist ein Gemenge von beiden.

Das erstere hat Fremy *Oleën* und das letztere *Elaën* genannt.

Das *Oleen* ist farblos, dünnflüssig, riecht durchdringend, widrig, fast arsenikartig. Es ist leichter als Wasser und siedet bei + 55°. Es besteht aus Kohlenstoff und Wasserstoff ohne

Sauerstoff, und es enthält doppelt so viele Atome Wasserstoff als Kohlenstoff. Das spec. Gewicht des Gases davon fand Fremy = 2,9, was mit dem Verhältniss von 12 Vol. Kohlengas und 24 Vol. Wasserstoffgas, condensirt zu 4 Vol., übereinstimmt. In diesem Falle besteht das Oleen aus $C^{12}H^{24}$. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein. Chlor vereinigt sich damit zu einem Körper, welcher ätherartig riecht, der aber nicht weiter untersucht worden ist.

Das *Elaen* ist im Ansehen, Geruch und in den übrigen Eigenschaften dem Oleen ganz ähnlich, aber es hat seinen Siedepunkt bei + 110°. Es hat dieselbe procentische Zusammensetzung, aber sein Gas wog 4,09, was 16 Vol. Kohlengas und 32 Vol. Wasserstoffgas ausweist, condensirt zu 4 Vol., wonach es aus $C^{16}H^{32}$ bestehen muss. Das Elaen ist unlöslich in Wasser, weniger leicht löslich in Alkohol als das Oleen, aber in Aether eben so leicht löslich wie dieses. Es vereinigt sich mit Chlor, wobei Salzsäuregas entwickelt wird, und die Verbindung ist flüssig und von ätherartigem Geruch. Fremy giebt an, dass diese Verbindung aus $C^9H^{18}Cl$ bestehe. Aber wenn sich bei der Bildung derselben Salzsäuregas entwickelt, so kann diese Zusammensetzung nicht richtig sein. Das Elaen verändert sich nicht durch Schwefelsäure.

Die Bildung dieser flüchtigen Oele setzt voraus, dass von 1 At. Oelsäure $C^{34}H^{68}$ entsteht; wenn die angegebenen Atomzahlen für die Zusammensetzung dieser flüchtigen Oele richtig sind, was jedoch noch nicht als bestimmt angenommen werden kann, so würden aus 2 At. Oelsäure 3 At. Oleen und 2 At. Elaen gebildet werden.

4. Durch *salpetrige Säure* und durch *schweflige Säure*. Diese beiden Säuren üben auf die Oelsäure die merkwürdige katalytische Einwirkung aus, dass sie ohne Veränderung in ihren Bestandtheilen in eine bei gewöhnlicher Temperatur feste und krystallisirbare Säure verwandelt wird, welche ganz andere Eigenschaften hat, wie die Oelsäure. Die salpetrige Säure übt diese Wirkung weit rascher aus, als die schweflige Säure, man wendet sie daher vorzugsweise dazu an. Diese merkwürdige Veränderung wurde von Boudet entdeckt, aber diese Entdeckung war durch eine von Poutet angegebene

Prüfung des Baumöls auf eine Verfälschung mit Mohnöl veranlasst worden. Poutet hatte angegeben, dass, wenn man 6 Thle. Quecksilber kalt in $7\frac{1}{2}$ Thln. Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht auflöst, dann 2 Thle. von dieser Lösung mit 96 Thln. reinem Baumöl durcheinander schüttelt und sie 5 bis 6 Stunden lang auf einander wirken lässt, wobei man sie alle $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Stunde durchschüttelt, das Oel so dick wie ein Brei wird, und das Gefäfs nach 24 Stunden umgekehrt werden kann, ohne dass das Oel ausfliefst. Boudet suchte davon die Ursache zu erforschen und fand durch zweckmäfsig ausgeführte Versuche, dass das Quecksilbersalz keinen Theil daran hatte, dass aber bei der Bereitung desselben eine geringe Menge salpetriger Säure gebildet wird, welche in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt und die Ursache des Erstarrens derselben wird, indem dieses in ganz gleicher Art stattfand, als er in das Oel die rothe Säure leitete, welche bei der trockenen Destillation von salpetersaurem Bleioxyd übergeht. Er fand ferner, dass das Stearin in dem Oel ganz unverändert bleibt, und dass die Verwandlung nur dem Elain oder dem flüssigen Theil des Oels angehört. Aufserdem fand er, dass diese Verwandlung nicht mit trocknenden Oelen geschieht, und dass also die Poutet'sche Prüfung, welche sich auf die gröfsere oder geringere Festigkeit, welche das Oel nach einer bestimmten Zeit annimmt, dadurch ausweist, ob das Baumöl mit einer geringeren oder gröfseren Quantität von einem Oel vermischt ist. welches nicht erstarrt. Er bereitete dann Elain aus Baumöl, brachte es durch salpetrige Säure zum Erstarren, befreite es durch Waschen mit Wasser von Salpetersäure und verseifte es mit kaustischem Kali. Die Seife behandelte er darauf in derselben Art, wie bei den vorhergehenden fetten Säuren angeführt worden ist, und er bekam eine eigene feste fette Säure, welche er *Elaidinsäure* nannte. Boudet sah richtig ein, dass die Verwandlung von derselben Art war, wie wenn Stärke durch Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt wird, ein Schluss, der aber nachher bestritten wurde, indem man die Zusammensetzung der neuen Säure nicht mit der übereinstimmend fand, welche man damals für die Oelsäure annahm. Gottlieb hat jedoch nachher ihre Richtigkeit bestätigt, indem er darlegte, dass die Elaidinsäure mit der Oelsäure isomerisch ist.

Elaidinsäure. Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass Boudet die Elaidinsäure aus Oelsäure hervorbrachte, während sie sich noch in Verbindung mit Lipyloxyd befand. Das feste Fett, in das er auf diese Weise das flüssige Oel verwandelte, nannte er *Elaidin,* woraus er dann den Namen für die Säure bildete.

H. Meyer zeigte nachher, dass die Elaidinsäure aus der freien Oelsäure hervorgebracht werden kann. Er wandte dazu die gewöhnliche nicht gereinigte Oelsäure an, und leitete das Gas hinein, welches sich beim Auflösen von Stärke in sehr starker Salpetersäure durch gelindes Erhitzen entwickelt. Nach 5 Minuten langem Durchströmen des Gases wurde der Versuch unterbrochen und die Oelsäure in einem Gefäfse mit kaltem Wasser abgekühlt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde war sie zu gelben Krystallblättern erstarrt, und hatte einen ranzigen Geruch angenommen. Sie wurde nun mit Wasser ausgekocht, um freie salpetrige Säure daraus zu entfernen, getrocknet und in ihrem gleichen Volum warmen Alkohols aufgelöst, woraus die Säure dann an einem kühlen Orte nach 12 Stunden in farblosen, glänzenden, blättrigen Krystallen anschoss, von denen beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge noch mehr erhalten wurde, bis zuletzt eine rothe Mutterlauge übrig blieb, welche keine Krystalle mehr gab. Gottlieb stellte denselben Versuch mit reiner farbloser Oelsäure an, und diese verwandelte sich völlig in reine Elaidinsäure, ohne Einmengung von der rothen, ranzigen, nicht krystallisirenden Masse, deren Bildung bei Meyer's Versuchen die eingemengte veränderte Oelsäure veranlasst hatte.

Zur Verwandlung der Oelsäure in Elaidinsäure ist nur eine äufserst geringe Quantität von salpetriger Säure erforderlich, aber je weniger man davon anwendet, desto längere Zeit geht darauf hin, ehe die Verwandlung völlig stattgefunden hat. Boudet wandte zur Verwandlung des flüssigen Theils von Baumöl, d. h. von ölsaurem Lipyloxyd, $\frac{1}{2}$ bis 3 Proc. salpetriger Säure vom Gewicht desselben an. Gottlieb fand, dass salpetrigsaures Bleioxyd, wenn man es mit wenig Schwefelsäure, die mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wassers verdünnt ist, vermischt, und mit Oelsäure, deren Quantität 200mal gröfser ist, als die in dem Bleisalze enthaltene salpetrige Säure, übergossen, in einer angefüllten und verschlossenen Flasche längere

Zeit sich selbst überlässt, allmälig die ganze Quantität Oelsäure in Elaidinsäure verwandelt. Er behandelte ferner Oelsäure mit Salpetersäure bei + 50°, aber ohne dass eine Einwirkung bemerkt werden konnte. Aber wenn dann ein Stück Kupfer in die Salpetersäure geworfen wurde, so entwickelte sich Stickoxydgas, was sich in Berührung mit der Luft in salpetrige Säure verwandelte, die dann von der Oelsäure eingesogen wurde, wodurch sich diese in $\frac{1}{4}$ Stunde in ein zähes Oel verwandelt hatte, welches so schwer war, dass es in der Salpetersäure zu Boden sank. Dieses Oel war nun eine Verbindung von Oelsäure mit salpetriger Säure. Nachdem Salpetersäure und salpetersaures Kupferoxyd wohl ausgewaschen worden waren, wurde es mit der 20fachen Menge Oelsäure übergossen, welche sich dadurch allmälig vollkommen in Elaidinsäure verwandelte.

Die leichteste Methode, reine Elaidinsäure zu bereiten, besteht darin, dass man den mit Alkohol gereinigten ölsauren Baryt in einer Flasche mit Wasser übergiefst, die Quantität von rother rauchender Salpetersäure hinzufügt, welche zur Sättigung der Baryterde erforderlich ist, und dann die Flasche verschlossen sich selbst überlässt. Die Oelsäure wird dabei abgeschieden und bald darauf durch die salpetrige Säure in der rothen Salpetersäure in Elaidinsäure verwandelt, welche sich dann auf der Barytlösung ansammelt und farblos ist. Gewöhnlich verwandelt sich die Oelsäure nicht vollständig in Elaidinsäure. Daher ist es am besten, sie nach dem Auswaschen gelinde zwischen vielfach zusammengelegtem Löschpapier zu pressen, welches allmälig die unveränderte Oelsäure einsaugt. Man löst sie darauf in Alkohol und lässt sie daraus krystallisiren.

Die Elaidinsäure ist farblos, krystallinisch, geruch- und geschmacklos. Aus Alkohol schiefst sie in Blättern an, welche denen der Talgsäure ähnlich aussehen. Sie hat ihren Erstarrungspunkt zwischen + 44° und + 45°. In einer Atmosphäre, welche keinen Sauerstoff enthält, lässt sie sich unverändert überdestilliren. Sie ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, weniger leicht löslich in Aether.

Ihre procentische Zusammensetzung ist von Laurent und von Meyer richtig bestimmt worden, ohne dass sie aber die Atomzahlen richtig berechneten. Gottlieb's Analyse, welche

die vorhergehenden bestätigte, legte dar, dass sie dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Atomgewicht hat, wie die Oelsäure, auf welche ich daher in Betreff der Zahlen hinweise. $C^{36}H^{66}O^{3} = \bar{E}ld$. Die krystallisirte Säure ist $\dot{H} + \bar{E}ld$.

Elaidinsaure Salze werden, wie die ölsauren, neutral, sauer und basisch erhalten. Von diesen sind nur die neutralen mit alkalischer Basis in Wasser auflöslich. Gleichwie es bei den vorhergehenden Salzen der Fall ist, so wird auch ihre Lösung durch starke Verdünnung mit Wasser zersetzt, indem zweifach-elaidinsaure Salze in feinen schimmernden Schuppen niedergeschlagen werden.

Elaidinsaures Kali, $\dot{K}\bar{E}ld$, und *elaidinsaures Natron*, $\dot{N}a\bar{E}ld$, werden erhalten, wenn man die Säure siedend in einem Ueberschuss von dem kohlensauren Alkali auflöst, die Lösung zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit Alkohol auskocht, den man siedend abfiltrirt und langsam erkalten lässt, wobei das Salz zuweilen in Nadeln, gewöhnlich aber in Blättern anschiefst, welche insbesondere von dem Natronsalz grofs und glänzend werden. Sie sind etwas löslich in Aether, aber weniger als in Alkohol.

Elaidinsaures Ammoniumoxyd, $\dot{A}m\bar{E}ld$, schiefst in Schuppen an aus einer Auflösung der Säure in Alkohol, nachdem sie mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuss vermischt worden ist. Das Salz ist etwas löslich in Aether.

Mit *Erden* und mit *Metalloxyden* werden durch doppelte Zersetzung Niederschläge gebildet. Das *Silberoxydsalz* ist etwas löslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol und Aether. Es löst sich in kaustischem Ammoniak auf und diese Lösung setzt an einem kalten Orte, kleine farblose Prismen ab.

Die *Verwandlungen der Elaidinsäure* sind grofsentheils noch zu studiren. In der Luft oxydirt sie sich in geschmolzener Gestalt; durch Salpetersäure wird sie im Sieden in dieselben Säuren verwandelt, welche die Oelsäure giebt, und welche weiter unten angeführt werden sollen.

Gottlieb erhielt Elaidinsäure in dünner Schicht ausgebreitet 14 Tage lang bei $+ 65^{0}$ geschmolzen. Während dieser Zeit hatte sie allmälig das Vermögen verloren, zu erstarren und zu krystallisiren, und war in ein dickflüssiges etwas gelbliches Oel von ranzigem Geruch verwandelt worden. Dasselbe schien etwas flüchtig zu sein, denn wenn die

+ 65° warme Säure eine Weile mit einem kalten Glasbecher überdeckt wurde, so überzog sich die Innenseite desselben mit feinen Oeltropfen, welche ranzig und zugleich etwas aromatisch rochen. Wurde die geschmolzene Säure auf einer Glasplatte dünn ausgestrichen, so wurde sie zuletzt trocken und hart, was eine fortschreitende Veränderung ausweist. Ueber die chemischen Eigenschaften der durch Luft veränderten Elaidinsäure sind keine Versuche angestellt worden. Gottlieb analysirte sie, nachdem sie 14 Tage lang der Luft ausgesetzt gewesen war und nicht mehr erstarrte, und fand sie nach der Formel $C^{36}H^{66}O^{8}$ zusammengesetzt. Aber ob dies $= \dot{H} + C^{36}H^{64}O^{7}$ oder ein Gemenge von zwei oder drei Körpern ist, wurde nicht untersucht.

Die rothe Mutterlauge, welche erhalten wird, wenn man Elaidinsäure aus roher Oelsäure bereitet, lässt beim Verdunsten eine dunkelrothe, dickflüssige fette Säure zurück, welche nichts anderes als Olansäure zu sein scheint, welche durch Bildung der Elaidinsäure von der reinen Oelsäure getrennt worden ist.

5. Durch *Schmelzen mit Kalihydrat* wird, nach Varrentrapp's Versuchen, sowohl aus roher Oelsäure als auch aus Elaidinsäure eine andere fette Säure hervorgebracht, welcher der Entdecker keinen Namen gegeben hat, die wir aber

Eleinsäure nennen wollen. Um diese Säure zu erhalten, vermischt man rohe Oelsäure mit 3 Theilen Kalihydrat, welches vorher in wenig Wasser aufgelöst worden ist, und erhitzt in einem Gefäfse von Silber über einem sehr schwachen Feuer und unter fortwährendem Umrühren, bis das Kalihydrat zuletzt schmilzt ohne Mitwirkung von Wasser. Die Hitze muss sehr langsam vermehrt werden, damit sich die Masse nicht schwärzt, sondern nur braungelb wird. In dem Augenblicke, wo die ganze Masse geschmolzen ist, tritt eine Entwickelung von Wasserstoffgas ein, das Gefäfs wird, wenn diese beendigt ist, vom Feuer genommen und der Masse nach hinreichendem Erkalten eine kleinere Portion warmes Wasser zugesetzt, worin sich das freie Kali auflöst, unter Abscheidung des elainsauren Kali's in Gestalt einer auf der Lösung schwimmenden gefärbten Masse, die man abnimmt, in reinem Wasser löst und daraus wieder durch einen Zusatz von Kochsalz niederschlägt, was mehrere

Male wiederholt wird, bis die abgeschiedene Seife ganz farblos ist.

Die Seife wird dann in reinem Wasser aufgelöst und die Säure durch Salzsäure abgeschieden, worauf man sie mit reinem Wasser wohl abwäscht und in siedendem Alkohol auflöst. Beim Erkalten setzt sie sich daraus wieder ab, eine breiartige Masse von feinen Schuppen bildend, welche man gut auspresst und umkrystallisirt. Der erste Anschuss schmilzt bei + 56°, und die Säure muss umkrystallisirt werden, bis sie erst bei + 62° schmilzt, welcher Schmelzpunkt sich dann nicht weiter mehr erhöht.

Die Eleinsäure krystallisirt in farblosen glänzenden Blättern, welche denen der Talgsäure ähnlich sind und nach dem Trocknen eine schneeweifse Masse bilden, die sich leicht zu Pulver zerreiben lässt. Sie ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr löslich in siedendem und leicht löslich in Aether.

Sie besteht nach Varrentrapp's Analyse aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	32	78,091	32	75,338
Wasserstoff . .	60	12,163	62	12,125
Sauerstoff. . .	3	9,746	4	12,537

Atomgewicht = 3078,24 . $C^{32}H^{60}O^{3}$ = $\bar{E}le$. Die krystallisirte Säure ist $\dot{H} + \bar{E}le$, hat 3190,72 Atomgewicht und enthält 3,525 Proc. Wasser.

Durch Vergleichung dieser Zusammensetzung mit der der Oelsäure zeigt es sich, dass die Oelsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat $C^{4}H^{6}$ verliert, was den brennbaren Bestandtheil der Acetylsäure ausmacht, welcher im Schmelzen Wasserstoffgas entwickelt und acetylsaures Kali hervorgebracht hat. Daher kann man aus der abgegossenen Kaliflüssigkeit durch Destillation mit Schwefelsäure diese Säure in dem Destillate erhalten. Bei Varrentrapp's Versuchen entwickelte sich ein wenig Kohlensäuregas, als das Alkali mit Schwefelsäure übersättigt wurde, und in dem Rückstande der Retorte setzte sich saures oxalsaures Kali, wiewohl in geringer Menge, ab.

Eleinsaure Salze sind denen der festen fetten Säuren im Allgemeinen ähnlich. Die neutralen mit alkalischer Basis sind in Wasser auflöslich und krystallisiren aus Alkohol. Die

sauren sind in Wasser unauflöslich. Bis jetzt sind nur erst folgende Salze beschrieben worden.

Eleinsaures Natron, $\dot{Na}\overline{Ele}$, schiefst aus Alkohol in feinen seideglänzenden Schuppen an.

Eleinsaurer Baryt, $\dot{Ba}\overline{Ele}$, schlägt sich nieder, wenn man ihn durch doppelte Zersetzung der Alkohollösungen vom Natronsalz und von Chlorbarium bildet, in feinen glänzenden Schuppen, die nicht in siedendem Wasser schmelzen.

Eleinsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\overline{Ele}$, scheidet sich auf ähnliche Weise, in warmen Alkohollösungen gebildet, in Körnern ab, die sich leicht auswaschen lassen, aber dabei etwas vom Wasser aufgelöst werden. Das Salz ist auch etwas in Alkohol auflöslich, so dass, ehe die Mutterlauge von dem körnigen Niederschlage abgegossen wird, sie mit ein wenig Wasser vermischt und stark abgekühlt werden muss. Werden die Lösungen kalt vermischt, so gelatinirt das Silbersalz darin.

Mit *braunem Bleisuperoxyd* und mit *wasserfreier Phosphorsäure* hat man die Oelsäure noch nicht zu behandeln versucht.

6. Durch *Destillation mit wasserfreier Kalkerde* wird, wenn man der Oelsäure $1/4$ ihres Gewichts Kalkerde hinzugesetzt hat, kohlensaure Kalkerde und ein flüchtiges Oel hervorgebracht, welches Bussy darstellte, aber nicht analysirte. Er hat es *Oleon* genannt. Aus seinen mit roher Oelsäure angestellten Versuchen kann aufserdem in Betreff der Zusammensetzung und Eigenschaften desselben in ungemengtem Zustande nichts geschlossen werden.

7. Durch *trockene Destillation für sich* wird die Oelsäure zerstört, wobei mehrere flüchtige Producte entstehen, welche theils von brennbaren Gasen, theils von flüchtigen Oelen, die nicht genauer untersucht worden sind, und theils von flüchtigen fetten Säuren ausgemacht werden, gemengt mit ein wenig unveränderter Oelsäure. Chevreul giebt an, dass sich die Oelsäure im luftleeren Raume unverändert überdestilliren lasse.

Das übergegangene ölähnliche Destillat enthält drei oder mehrere Säuren, von denen eine auf keine andere Weise hervorgebracht werden kann; und diese ist von älteren Zeiten her unter dem Namen *Fettsäure*, Acidum sebacicum, bekannt gewesen, welchen Namen wir jedoch, um mit den Benennungsprincipien in ähnlichen Fällen consequent zu bleiben, in *Brenz-*

ölsäure umändern wollen, aus dem Grunde, weil sie keine fette Säure und auch nicht im Fett enthalten ist, wodurch der Name Fettsäure sehr irre führend wird. Die beiden anderen Säuren, welche weiter unten bei den Producten der Zersetzung der Oelsäure durch Salpetersäure angeführt werden sollen, sind *Caprinsäure* und *Capransäure* (Caprylsäure).

Brenzölsäure (Fettsäure), Acidum pyroleicum, wird bei der trockenen Destillation sowohl der Oelsäure als auch ihrer Verbindung mit Lipyloxyd gebildet. Aber sie wird nicht aus Margarinsäure, Talgsäure und Elaidinsäure, so wie überhaupt nicht bei der Destillation solcher Oele oder Fette gebildet, welche kein ölsaures Lipyloxyd enthalten.

Man kann sie ganz einfach durch Destillation von Oelen, Talg, Schmalz und Butter erhalten, ohne dass es erforderlich wäre, die beschwerliche Operation der Bereitung der Oelsäure vorangehen zu lassen, wofern man nicht die ausgepresste Oelsäure aus Stearinlichter-Fabriken hat, welche aus leicht begreiflichen Gründen vorzuziehen ist und die neue Säure am reichlichsten liefert. In die Vorlage gehen saures Wasser, fette Säuren und Brandöle über. Das Destillat wird mit Wasser gekocht und dieses siedend abfiltrirt. Die erste Abkochung erstarrt beim Erkalten gewöhnlich ganz, indem die Fettsäure in Krystallen daraus anschiefst, die sie ganz anfüllen. Das Abkochen wird so oft wiederholt, als beim Erkalten noch etwas daraus anschiefst.

Die erhaltenen Krystalle, welche schwach gefärbt sind und einen brenzlichen Geruch haben, werden in einer Lauge von kohlensaurem Alkali, die nicht in gröfserer Menge angewandt werden darf, als dass sie von der Säure völlig gesättigt wird, aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht, bis sie entfärbt worden ist, filtrirt und die Kohle mit kaltem Wasser nachgewaschen. Die durchgegangene farblose Flüssigkeit wird im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, das zurückgebliebene Salz zu Pulver zerrieben, und dieses in gelinder Wärme mit wasserfreiem Alkohol behandelt, welcher caprinsaures und capransaures Kali auszieht, worauf man das ungelöste Salz in Wasser auflöst, die Lösung bis zum Sieden erhitzt, mit Salzsäure im schwachen Ueberschuss vermischt, und dann erkalten lässt, wobei die Brenzölsäure daraus anschiefst. Sollte sie noch nicht farblos sein, so kann sie ungefärbt erhalten werden, ent-

weder durch wiederholte Umkrystallisirungen aus siedendem Wasser, oder durch Sublimation, welche in ähnlicher Art, wie die der Benzoësäure ausgeführt wird.

Die Brenzölsäure krystallisirt entweder in feinen farblosen Nadeln oder in langen, schmalen und dünnen Blättern, im Ansehen vollkommen ähnlich der Benzoësäure. Nach dem Trocknen ist sie leicht und voluminös. Sie besitzt einen schwachen brenzlichen Geruch, und einen stechenden, nicht deutlich sauren Geschmack. Sie enthält basisches Wasser, welches sie nicht abgiebt, und sie verliert beim Erhitzen nichts an Gewicht. Sie schmilzt bei + 127° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Ueber dem Schmelzpunkte lässt sie sich bei sehr vorsichtig erhöhter Temperatur sublimiren. Der Dampf davon hat denselben stechenden und zum Husten reizenden Geruch, wie Benzoësäure, aber stets einen Beigeruch nach angebranntem Fett. Im Anfange der Sublimation, so lange das Gefäfs noch kalt ist, setzt sie sich in Pulverform ab, aber nachher bildet sie feine weifse Blätter. Es ist selten möglich, sie so vorsichtig zu sublimiren, dass nicht ein wenig Kohle zurückbleibt. Sie löst sich in siedendem Wasser fast nach allen Verhältnissen und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Filz von feinen Nadeln, woraus sich die Mutterlauge leicht ausdrücken lässt. Kaltes Wasser löst davon so wenig auf, dass es sich kaum der Mühe lohnt, die erkaltete Lösung zu verdunsten. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Gleichwie die Benzoësäure kann man sie im Sieden mit Salpetersäure behandeln, ohne dass sie sichtbar zersetzt wird, aber es ist nicht untersucht worden, ob sie nicht dabei, wie die Benzoësäure, eine gepaarte Salpetersäure bildet.

Die Zusammensetzung der Brenzölsäure wurde zuerst von Dumas untersucht, und sie ist nachher durch Analysen von mehreren Anderen bestätigt worden. Sie besteht in wasserfreier Form aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	10	65,263
Wasserstoff . .	16	8,673
Sauerstoff . . .	3	26,064

Atomgewicht = 1151,04. $C^{10}H^{16}O^{3} = p\overline{O}l$. Die krystallisirte Säure ist $= \dot{H} + p\overline{O}l$, ihr Atomgewicht 1263,52 und ihr Wassergehalt 8,902 Procent.

Sie enthält Kohlenstoff und Sauerstoff in demselben relativen Verhältnisse, wie die Valeriansäure und die Angelicasäure, aber ihre Zusammensetzung fällt auf die Weise zwischen die beider Säuren, dass die Valeriansäure 1 Aequiv. Wasserstoff mehr und die Angelicasäure 1 Aquiv. Wasserstoff weniger enthält, als die Brenzölsäure.

Brenzölsaure Salze sind wenig studirt worden. Die mit alkalischer Basis und mit alkalischen Erden sind in Wasser auflöslich, die übrigen werden durch doppelte Zersetzung niedergeschlagen.

Brenzölsaures Kali, $\dot{K}\,p\overline{O}l$, krystallisirt aus einer concentrirten Lösung in kleinen körnigen warzigen Krystallen, welche kein Krystallwasser enthalten, sich leicht in Wasser auflösen, aber nicht in wasserfreiem Alkohol. Sie bildet kein Salz mit Ueberschuss an Säure.

Bei den Versuchen, welche ich vor mehr als 40 Jahren mit dieser Säure anstellte, welche durch Destillation des reinen Markfetts aus Knochen erhalten worden war, fand ich, dass wasserfreier Alkohol aus dem Salze, welches durch Sättigung der Brenzölsäure mit Kali und durch Verdunsten erhalten wird, einen Theil auszieht, welcher in seinen Verhältnissen viele Aehnlichkeit mit benzoësaurem Kali hatte. Die daraus mit Salzsäure ausgefällte Säure wurde nach dem Auflösen in siedendem Wasser nicht durch salpetersaures Quecksilberoxydul oder durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, was dagegen mit der Säure aus dem in Alkohol unlöslichen Salze geschah. Ich schloss daraus, dass das mit Alkohol ausgezogene Salz von einem, in dem unlöslichen Salze vorhandenen fremden Bestandtheil gereinigt war, und dass die reine Säure Benzoësäure sei. Die Verbrennungs-Analyse organischer Körper war damals noch nicht erfunden, und folglich standen auch keine Hülfsmittel zu Gebote, die Zusammensetzung beider Säuren zu vergleichen. Das Verhalten ist später von Gottlieb erklärt worden, welcher fand, dass zugleich Caprinsäure und Capransäure gebildet werden, deren Kalisalz in wasserfreiem Alkohol auflöslich ist.

Brenzölsaures Natron, $\dot{Na}\,p\overline{O}l$, krystallisirt wie das Kalisalz, ist aber noch leichter löslich.

Brenzölsaures Ammoniumoxyd, $\dot{Am}\,p\overline{O}l$, ist dem benzoësauren Ammoniumoxyd vollkommen ähnlich. Das neutrale Salz

ist sehr leicht löslich in Wasser, und es kann nur in einer Flüssigkeit gebildet werden, welche einen Ueberschuss an Ammoniak enthält, weil das neutrale, selbst bei freiwilliger Verdunstung, in *zweifachsaures Salz*, $\dot{Am}\,p\overline{Ol} + \dot{H}\,p\overline{Ol}$, verwandelt wird, welches in federähnlichen, in Alkohol wenig löslichen Krystallen anschiefst.

Brenzölsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\,p\overline{Ol}$, ist so schwer löslich in Wasser, dass sie durch doppelte Zersetzung aus concentrirten Lösungen niedergeschlagen werden kann. Aus verdünnteren Lösungen schiefst sie bei freiwilliger Verdunstung in feinen weifsen, glänzenden Schuppen an, welche kein Krystallwasser enthalten.

Brenzölsaures Eisenoxyd fällt durch doppelte Zersetzung gebildet mit fleischrother Farbe nieder, so dass kein Eisenoxyd in der Flüssigkeit zurückbleibt. Durch Behandeln mit kohlensaurem Ammoniak wird es so zersetzt, dass ein Theil des Eisenoxydsalzes von der Flüssigkeit aufgelöst wird, während sich der andere Theil in ein basisches Salz verwandelt. Die Lösung ist roth. Das neutrale Salz schmilzt beim Erhitzen, und fängt darauf an, unter Aufblähen zerstört zu werden.

Brenzölsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\,p\overline{Ol}$, ist ein weifser Niederschlag, woraus Ammoniak einen Theil von der Säure auszieht und ein basisches Salz zurücklässt.

Brenzölsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\,p\overline{Ol}$, schlägt sich mit blaugrüner Farbe nieder. Die Mutterlauge davon setzt, wenn man sie der freiwilligen Verdunstung überlässt, auf der Oberfläche eine Kruste von grünen Krystallkörnern ab. Das Salz schmilzt beim Erhitzen, ehe es anfängt zersetzt zu werden.

Brenzölsaures Quecksilberoxydul, $Hg\,p\overline{Ol}$, wird aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul sowohl durch die freie Säure als auch durch die löslichen Salze derselben niedergeschlagen.

Brenzölsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\,p\overline{Ol}$, fällt wie das vorhergehende nieder und bildet eine käseähnliche Masse. Es ist wasserfrei, giebt bei der trockenen Destillation metallisches Silber und ein Sublimat, welches Brenzölsäure zu sein scheint.

Die *Verwandlungen* dieser Säure sind nicht untersucht.

Die Caprinsäure und Capransäure werden aus dem mit wasserfreiem Alkohol ausgezogenen Salz erhalten, wenn man den Alkohol verdunstet und das zurückbleibende Salz mit ei-

ner angemessenen Quantität Schwefelsäure, die mit ihrer doppelten Gewichtsmenge Wassers verdünnt worden ist, destillirt.

Zieht man es vor, diese Säuren aus dem Destillat von Fett, Butter oder Oel durch eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron auszuziehen, indem man die Masse damit digerirt, so erhält man die angeführten Säuren sicherer aufgelöst, aber aufserdem auch überdestillirte Oelsäure, Brenzölsäure und flüchtige Oele. Die letzteren entfernt man daraus durch anhaltendes Kochen der abgegossenen Lösung, bis die übergehenden Wasserdämpfe nicht mehr nach diesen Oelen riechen. Dann wird die Lösung in eine Retorte gegossen, mit einer etwas verdünnten Schwefelsäure, deren Quantität nur wenig mehr beträgt, als zur Sättigung des Alkali's erforderlich ist, vermischt und destillirt. Die Caprinsäure und Capransäure gehen mit dem Wasser in die Vorlage über, und in der Retorte bleibt eine saure Lösung von schwefelsaurem Natron zurück, welche Oelsäure und Brenzölsäure eingemengt enthält. Man verdünnt sie mit mehr Wasser und erhitzt zum Sieden, bis sich die Fettsäure aufgelöst hat, welche dann aus der siedend filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten anschiefst.

Durch Destillation der rohen Oelsäure wird weniger Brenzölsäure gebildet als aus der reinen Säure, was ausweist, dass Olansäure und Olensäure nicht die Bildung derselben veranlassen. Aber dagegen wird die Quantität von Caprinsäure und Capransäure ungefähr dieselbe. Man hat Veranlassung zu vermuthen, dass diese Säuren auch von Buttersäure begleitet werden. Die Bildung der Brenzölsäure bei der trockenen Destillation von Fett ist ein so zuverlässiger Beweis für die Gegenwart von Oelsäure, dass, wenn Margarinsäure und Talgsäure mit nur einer Spur von derselben verunreinigt sind, es blofs hinreicht, einen Theil davon der trockenen Destillation zu unterwerfen, indem man dann stets Brenzölsäure im Destillate findet, wenn man dieses mit Wasser kocht und dasselbe siedend wieder abfiltrirt.

8. *Verwandlungen der Oelsäure durch Salpetersäure.* Die Producte dieser Verwandlung sind so zahlreich, dass ich wider die gewöhnliche Ordnung die Darstellung derselben hier an's Ende stelle. Wird die Oelsäure mit Salpetersäure in einer Temperatur behandelt, worin beide Säuren auf einander einwirken, so entstehen zu ungleichen Zeiten der Operation

eine grofse Anzahl von theils flüchtigen, mit den Dämpfen der Salpetersäure überdestillirenden Säuren, und theils nicht so flüchtigen Säuren, welche in der Retorte von der Salpetersäure aufgelöst erhalten werden. Laurent, welcher zuerst die Oelsäure dieser Verwandlung unterwarf, brachte dabei nicht weniger als sieben Säuren hervor, welche dabei mit der Salpetersäure in der Retorte zurückblieben, nämlich Sitinsäure (Oenanthsäure), Aboleinsäure (Azoleinsäure), Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Apelainsäure (Azelainsäure) und Lipinsäure. Von diesen waren 5 vorher unbekannt. Nachher hat Redtenbacher gefunden, dass dabei mit den Dämpfen der Salpetersäure nicht weniger als 9 flüchtigere Säuren weggehen, nämlich Capronsäure, Pelargonsäure, Capransäure, Caprinsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Glycersäure und Acetylsäure, welche aufserdem mit einem Theil von der gebildeten Aboleinsäure begleitet werden. Zusammen also 15 Säuren. Diese Säuren sind hier in der Ordnung aufgeführt, wie darin die Anzahl der einfachen Atome abnimmt, und dem zufolge ungefähr in der Ordnung, wie sie durch die Einwirkung der Salpetersäure anfangen gebildet zu werden.

Die Ursache der Mannigfaltigkeit dieser Producte liegt darin, dass das Atom der Oelsäure eine sehr grofse Anzahl von den Atomen der Grundstoffe enthält, aber nur eine geringe Anzahl von Sauerstoffatomen. Die Atome von Kohlenstoff und Wasserstoff werden dadurch hinreichend, durch Hinzufügung von Sauerstoffatomen aus der Salpetersäure gleichzeitig mehrere Verbindungen von einer geringeren Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen zu bilden. Sie bilden sich nicht auf einmal, sondern es treten zuerst einige zusammen, welche eine gröfsere Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen enthalten. Darauf werden diese zersetzt, wobei sie die Bildung neuer Verbindungen veranlassen, welche eine geringere Atomenanzahl von diesen Grundstoffen enthalten, so dass, wenn man sie alle kennen lernen will, die Operation von Zeit zu Zeit unterbrochen, und die dann gebildeten Producte abgeschieden werden müssen. Dies gilt jedoch am meisten für die Producte, welche in der Salpetersäure aufgelöst zurückbleiben. Die flüchtigeren, welche in dem Maafse, wie sie sich bilden, den Dämpfen der Säure folgen und sich in der Vorlage condensiren, entziehen sich dadurch dem Einflusse der Salpeter-

säure in höherer Temperatur. Das Studium dieser Verwandlung kann jedoch noch nicht als erschöpft angesehen werden; denn theils ist die Einwirkung der Salpetersäure nicht hinreichend viele Male unterbrochen worden, theils ist der ungelöste, aber doch verwandelte Theil nicht bei allen Unterbrechungen genauer untersucht worden *), theils hat man nicht bestimmt, welche Säuren in einer jeden Epoche gebildet werden, wodurch wir noch keinen Leitfaden haben zu beurtheilen, wie die Bestandtheile der Oelsäure zu gleichzeitigen Bildungen getrennt werden. Auch ist nicht bemerkt, ob Kohlensäure eine der neu gebildeten Säuren ist, welche dabei auftreten.

Mehrere von den Säuren, welche bei dieser Verwandlung aus der Oelsäure entstehen, habe ich schon beschrieben. Was die noch nicht abgehandelten betrifft, so werde ich die Gelegenheit benutzen, sie hier zu beschreiben, und dabei auch solche, welche auch nach anderen Methoden erhalten werden können.

a) *Säuren, welche bei der Zersetzung der Oelsäure mit Salpetersäure in der Retorte bleiben.*

Die Oelsäure wird zur Hervorbringung derselben, nach Laurent's Vorschrift, mit ihrer gleichen Gewichtsmenge reiner Salpetersäure von 1,23 bis 1,25 specif. Gewicht behandelt und die Erhitzung damit vorsichtig regiert und unterhalten. Im Anfange scheint keine wechselseitige Einwirkung stattzufinden, aber sie wird dann für einige Augenblicke sehr heftig, worauf sie wieder abnimmt und langsamer wird. Entwickelt sich dabei auch salpetrige Säure, so setzt sich die Oelsäure in Elaidinsäure um, aber mehr oder weniger vollkommen, so dass, wenn man die unaufgelöste Oelsäure nach ein paar Stunden langem Sieden abscheiden wollte, sie nun Elaidinsäure sein würde. Aber da beide isomerisch sind, so hat diese Verwandlung keinen Einfluss auf die Veränderung der Producte. Nachdem diese erste heftige Einwirkung aufgehört hat, findet die darauf folgende

*) So z. B. findet beim Beginn der Einwirkung der Salpetersäure eine äufserst heftige Einwirkung zwischen beiden Säuren statt, welche eine Weile fortdauert und sich dann vermindert, worauf die beiden gebildeten Producte äufserst langsam weiter verändert werden. Aber was dieses erste Verwandlungsproduct ist, was sich so leicht bildet, ist gar nicht untersucht worden.

nur sehr langsam statt, und sie erfordert ein mehrere Tage lang fortgesetztes Sieden, wenn sie vollkommen zu Ende gebracht werden soll.

Sitinsäure (Acidum siticum). Diese Säure wurde von Pelouze und Liebig im Wein und in dem Fuselöl entdeckt, welches bei der Destillation von Alkohol aus Wein erhalten wird, worin sie mit Aethyloxyd verbunden ist, zu einer Art Aether, dessen Geruch man in leeren Weinflaschen erkennt, nachdem sich der Alkohol aus dem Reste von Wein verflüchtigt hat. Dieser Umstand gab Veranlassung, ihn mit dem sogenannten Bouquet des Weins zu vergleichen oder mit dem aromatischen Geruch, welchen gute Weine haben, und welcher häufig verschieden ist, je nach den verschiedenen Productionsarten. Sie setzten daher einen schön lautenden Namen dafür zusammen, abgeleitet von *οἶνος*, Wein, und *ἄνθος*, Blume, nämlich *Oenanthsäure*. Aber nachher machte Mulder die Entdeckung, dass diese fast ekelhaft riechende Säure auf ähnliche Weise im Branntwein aus Getreide und in dem Fuselöl, wovon derselbe begleitet wird, enthalten ist. Einige Jahre später entdeckte Laurent unter den Producten der Verwandlung der Oelsäure durch Salpetersäure eine Säure, die er Azoleinsäure nannte, und von welcher Tilley zeigte, dass sie so zusammengesetzt war, dass sie als ein höherer Oxydationsgrad von der Oenanthsäure betrachtet werden konnte, weshalb diese den Namen *oenanthylige Säure* bekam und die Azoleinsäure *Oenanthylsäure* genannt wurde, eine Ansicht, deren Unrichtigkeit ich darlegen werde. Fügt man zu dieser Verwirrung in der Benennung den wenig glücklich gewählten Grund für den Namen, als ob diese Säure oder eines ihrer Producte verdiente, die Blume des Weins genannt zu werden, so ist es zu entschuldigen, dass ich den Namen in *Sitinsäure* umgeändert habe, von *σιτος*, Getreide, als eine Säure, welche das Fuselöl von Getreidebranntwein, Fermentoleum siticum begleitet.

Die Bereitung der Sitinsäure aus Oelsäure mit Salpetersäure geschieht, nach Laurent, auf folgende Weise: Man digerirt 200 bis 300 Grammen roher Oelsäure mit einer gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure von 1,25 specifischem Gewicht 4 bis 5 Stunden lang. Dabei bildet sich die Sitinsäure aus einem Theil der Oelsäure, aber da sie, gleichwie die Oelsäure,

eine fette Säure ist, so wird sie nicht von der Salpetersäure, sondern von dem noch unzersetzten Theil der Oelsäure aufgelöst. Die Salpetersäure wird dann abgegossen, die fetten Säuren mit Wasser gut ausgewaschen, darauf in ihrer doppelten Gewichtsmenge starken Alkohols aufgelöst, die Lösung mit halb so viel, als die fetten Säuren wiegen, concentrirter Schwefelsäure vermischt und destillirt. Dabei verwandelt sich der Alkohol durch eine eigenthümliche Einwirkung der Schwefelsäure, welche ich bei der Bildung der Aetherarten abhandeln werde, in Aethyloxyd, welches sich mit beiden fetten Säuren vereinigt zu Verbindungen, von denen sich nur die sitinsaure überdestilliren lässt, so dass sie mit den Alkoholdämpfen in die Vorlage übergeht. Da sie nicht sehr flüchtig ist, so kann man, nachdem ein guter Theil von dem Alkohol überdestillirt ist, Wasser in die Retorte giefsen und die Destillation so lange fortsetzen, als noch sitinsaures Aethyloxyd den Wasserdämpfen folgt. Der mit dem Alkohol übergehende Theil findet sich darin aufgelöst, aber der mit den Wasserdämpfen übergehende Theil löst sich nicht in dem condensirten Wasser, und der in dem Alkohol aufgelöste Theil wird daraus durch Verdünnung mit dem Wasser ausgefällt. Ist dadurch nicht alles ausgefällt worden, so setzt man mehr Wasser hinzu. Das ausgefällte sitinsaure Aethyloxyd wird abgeschieden und mit starker Kalilauge gekocht, welche sich mit der Sitinsäure vereinigt, während das Aethyloxyd mit den Bestandtheilen von Wasser zusammentritt und damit wieder Alkohol bildet, welcher von der siedenden Flüssigkeit abdunstet, woraus dann durch Uebersättigen des Kali's mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure die Sitinsäure ausgefällt werden kann.

Aus den Fuselölen von Wein oder Kornbranntwein, welche man in Brennereien zuweilen in Menge erhalten kann, und auf deren Beschreibung ich bei den flüchtigen Oelen wieder zurückkommen werde, wird sie auf folgende Weise erhalten: Das Fuselöl, welches ein Gemenge von einem flüchtigen Oele, sitinsaurem Aethyloxyd und freier Sitinsäure ist, wird mit einer Lösung von 1 Thl. Kalihydrat in 3 Thln. Wasser gekocht, bis es sich völlig darin aufgelöst hat. Dann wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und aus einer Retorte destillirt, bis die Wasserdämpfe kein flüchtiges Oel mehr mitführen. Die alkalische Flüssigkeit wird darauf schwach mit Schwefelsäure

oder Salzsäure übersättigt, wodurch die Sitinsäure ausgefällt wird, welche man dann dadurch reinigt, dass man sie einigemale nach einander im geschmolzenen Zustande mit neuen Portionen Wassers schüttelt.

Die auf diese Weise erhaltene Sitinsäure ist der Oelsäure ganz ähnlich, farblos, flüssig, auf Wasser schwimmend. Sie enthält in ihrem flüssigen Zustande basisches Wasser und aufserdem noch 1 At. gebundenes Wasser, und ihr specifisches Gewicht in diesem Zustande ist 0,881 bei + 20°. Aber sie verliert leicht das eine Wasseratom und erstarrt dann butterähnlich. Nach Pelouze und Liebig geschieht dieses bei + 13°,2, war aber die Säure vor dem Ausfällen nicht durch hinreichendes Kochen von Fuselöl befreit, so bleibt sie in Folge der Verbindung mit diesem Oel flüssig. Löst man die flüssige Säure in Alkohol und verdunstet die Lösung, bis sie beim Erkalten anschiefst, so bildet sie eine unregelmäfsige Krystallisation, die aber so weich wie Butter ist. Sie enthält dann nur noch das basische Wasser. Erhitzt man die flüssige Säure in einer Retorte, so geht zuerst das basische Wasser weg, darauf geht aufser dem Wasser eine Portion flüssiger Säure über, welche 2 At. Wasser enthält, und bei + 260° bleibt die Säure fast wasserfrei zurück. Sie erstarrt nun bei + 31° halbdurchsichtig, nicht krystallinisch und so weich wie Butter. Ueber + 260° kommt sie in's Sieden und lässt sich überdestilliren; aber das zuerst Uebergehende ist noch ein wenig wasserhaltig; der Siedepunkt erhöht sich allmälig, bis er zuletzt zwischen + 293° und + 295° stationär wird. Dann geht nur wasserfreie Säure über, aber gewöhnlich ein wenig gelblich von einer geringen Zersetzung.

Die Sitinsäure ist geschmacklos, aber sie hat meistens einen schwachen Geruch, welcher an die Art von Fuselöl erinnert, woraus sie erhalten worden ist. Sie röthet Lackmus, ist nicht löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Eine gesättigte Auflösung von wasserfreier Sitinsäure in wasserfreiem Alkohol giebt, wenn man sie der freiwilligen Verdunstung in einem etwas hohen Gefäfse überlässt, Krystalle von wasserfreier Sitinsäure, welche Blätter sind, ziemlich ähnlich den Krystallen von Margarinsäure, aber sie besitzen weniger Glanz. Krystalle von wasserfreier Säure werden auch erhalten, wenn man die wasserhaltige Säure in Alkohol von

0,833 specif. Gewicht auflöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Gegen das Ende der Verdunstung sammelt sich jedoch auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht von der flüssigen Säure mit 2 At. Wasser an. Mulder hat gefunden, dass, wenn man ein wenig wasserfreie Säure in die flüssige Säure legt, sich Wasser abscheidet uud die Säure zu wasserfreier Sitinsäure erstarrt, welche auf dem abgeschiedenen Wasser schwimmt. Uebergiefst man Stücke von Chlorcalcium mit der flüssigen Säure, so erstarrt sie ebenfalls allmälig krystallinisch und sie ist dann wasserfrei.

Die Sitinsäure besteht, nach den Analysen von Liebig und Pelouze, welche von Mulder bestätigt wurden, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	14	74,380
Wasserstoff . .	26	11,474
Sauerstoff . .	2	14,146

Atomgewicht 1413,92 . $C^{14}H^{26}O^2 = \overline{S}it$. Die feste wasserhaltige Säure ist $= \dot{H} + \overline{S}it$, sie hat 1526,4 Atomgewicht und enthält 7,369 Proc. Wasser. Die flüssige wasserhaltige Säure ist $\dot{H}\overline{S}it + \dot{H}$, sie hat 1638,88 Atomgewicht und enthält 13,727 Procent Wasser. Mulder fand, dass, wenn man die Sitinsäure destillirt und dabei besonders aufsammelt, was zwischen + 260° und + 290° übergeht, dies eine krystallisirte Säure von festerer Art bildet, als die gewöhnliche, und dann $= \dot{H}\overline{S}it^2$ ist.

Wie sich die Sitinsäure aus Oelsäure durch Salpetersäure bildet, kann nicht ohne Kenntniss der anderen Stoffe, die sich dabei zugleich bilden, entschieden werden. Aber man sieht leicht ein, dass aus 1 At. Oelsäure durch Aufnahme von 4 At. Sauerstoff 2 At. Sitinsäure und 1 At. Buttersäure, durch Aufnahme von 7 At. Sauerstoff 1 At. Sitinsäure, 1 At. Caprinsäure und 2 At. Kohlensäure, und durch Aufnahme von 8 At. Sauerstoff 1 At. Sitinsäure, 2 At. Valeriansäure, 2 At. Kohlensäure und 2 At. Wasser gebildet werden können.

Sitinsaure Salze. Sie sind den Salzen von fetten Säuren im Allgemeinen ganz ähnlich und wahre Seifenarten. Die mit alkalischer Basis lösen sich in Wasser und in Alkohol, aber die von Erden und Metalloxyden sind in Wasser unauflöslich, wiewohl sich mehrere davon in Alkohol lösen. Die Sitinsäure zersetzt im Sieden kohlensaure Alkalien. Nach dem Verdun-

sten bleibt eine Masse zurück, woraus Alkohol das sitinsaure Salz auflöst, welches nach dem Verdunsten ähnlich einer Seife zurückbleibt und alkalisch reagirt. Es löst sich in wenigem Wasser auf, wird aber die Lösung stark mit Wasser verdünnt, so schlägt sich zweifach-sitinsaures Alkali in feinen Krystallen nieder. Die Neigung, saure Salze zu bilden, ist so grofs, dass, wenn man eine Lösung von sitinsaurem Natron in Alkohol mit der Lösung von einem Erd- oder Metallsalz in Alkohol in kleinen Portionen nach einander vermischt, die Erde oder das Metalloxyd mit Ueberschuss an Säure niederfällt, welcher häufig variirt, während freies Alkali in der Lösung bleibt. Die Veränderlichkeit im Ueberschuss an Säure hängt von einer ungleichen Einmengung von mitgefälltem neutralen Salze ab, dessen Quantität sich vermehrt, je länger die Fällung fortgesetzt wird.

Sitinsaures Kali a) *Neutrales*, $\dot{K}\overline{Sit}$, ist in trockener Form nicht beschrieben worden. a) *Zweifach*, $\dot{K}\overline{Sit} + \dot{H}\overline{Sit}$, krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, wenn die Lösung der Säure in einem etwas verdünnten Kalihydrat, worin man von der Säure so viel aufgelöst hat, dass die alkalische Reaction verschwunden ist, erkaltet.

Sitinsaures Natron, $\dot{Na}\overline{Sit}$, schiefst beim langsamen Erkalten einer in der Wärme nicht völlig gesättigten Lösung in Alkohol in schönen, silberweifsen, glänzenden Nadeln an. Eine völlig gesättigte Lösung wird gelatinös.

Sitinsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\overline{Sit}$, entsteht, wenn man eine Auflösung von acetylsaurem Bleioxyd mit Sitinsäure schüttelt; es fällt dann ein saures Salz in weifsen Flocken nieder, die in Wasser unauflöslich sind, aber beim Erwärmen darin schmelzen. In Alkohol ist es löslich und aus einer in der Wärme gesättigten Lösung krystallisirt es. Sitinsaures Natron fällt aus einer Lösung von Bleizucker ein saures Salz, welches aus 2 At. Basis und 3 At. Säure besteht.

Sitinsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\overline{Sit}$, das neutrale, fällt mit grüner Farbe nieder, wenn man neutrales sitinsaures Natron mit acetylsaurem Kupferoxyd vermischt. Wird dagegen eine Lösung des letzteren Salzes mit Sitinsäure geschüttelt, so entsteht ein *saures* Salz, welches sich nicht auflöst, aber in warmem Wasser schmilzt. In Alkohol ist es auflöslich und es krystallisirt daraus. Wird das in warmem Wasser geschmol-

zene Salz nach dem Erkalten gepulvert und mit Alkohol gekocht, so nimmt dieser ein Salz auf, welches aus 2 At. Basis und 3 At. Säure besteht, und welches sich beim Erkalten absetzt. Was ungelöst bleibt, ist basisch, aber wie basisch es durch wiederholtes Kochen mit Alkohol werden kann, ist nicht untersucht.

Sitinsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\overline{Sit}$, erhalten durch wechselseitige Zersetzung mit neutralen Salzen, ist ein weifser flockiger Niederschlag, welcher aus 2 At. Basis und 3 At. Säure besteht.

Verwandlungen der Sitinsäure. Sie sind wenig studirt worden. Es ist wahrscheinlich, dass die wasserfreie Säure, mit wasserfreiem Alkohol durchfeuchtet und mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, entweder ein Amid oder ein sitinaminsaures Ammoniumoxydsalz bilden werde.

Durch *Chlor* wird sie in eine eigenthümliche *Chlorsitinsäure* = $C^{14}H^{22}Cl^{4}O^{2}$ verwandelt, wenn man sitinsaures Aethylxyd mit Chlor behandelt und das Product in Kalilauge auflöst, woraus sie durch Salzsäure ölähnlich niedergeschlagen wird. (Das Weitere kommt bei der Verwandlung des sitinsauren Aethyloxyds durch Chlor bei den Aethyloxyd-Verbindungen vor.)

Durch *concentrirte Schwefelsäure*, welche vorher stark abgekühlt worden ist, wird die Sitinsäure unverändert aufgelöst. Aber schon in sehr gelinder Wärme färbt sich die Lösung braun. Wasser scheidet daraus einen ölähnlichen Körper ab, welcher sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Dieser ist

Sitinschwefelsäure in concentrirter Form. Sie ist unauflöslich in dem durch Schwefelsäure sauren Wasser, aber sie löst sich in reinem Wasser auf. Mit Kalkerde bildet sie ein in Wasser und in Alkohol auflösliches, farbloses Salz, welches in gelinder Wärme zu einer durchsichtigen, zuletzt gesprungenen Masse eintrocknet. Es wird in der Luft feucht, giebt beim Glühen schweflige Säure und als Rückstand schwefelsauren Kalk, so dass es $\dot{Ca}\dddot{S}+\overline{Sit}\dddot{S}$ zu sein scheint. Bei + 100° schwärzt es sich allmälig und wird scharf sauer.

Durch *Salpetersäure*, welche nur in einem concentrirteren Zustande darauf einwirkt und sie allmälig auflöst, bringt sie eine eigenthümliche Säure hervor, welche keine der bereits

bekannten zu sein scheint, und welche aus der Lösung durch Wasser ausgefällt wird, während in der Lösung eine oder mehrere Säuren zurückbleiben, welche zu denen zu gehören scheinen, die auch aus Oelsäure erhalten werden. Zu einer völligen Lösung der Sitinsäure braucht man nicht mehr Hitze anzuwenden, als zur Unterhaltung einer schwachen Entwickelung von Stickoxydgas in der Berührungsfläche mit der Salpetersäure erforderlich ist. Hat man einen Kolben mit langem Halse, so entweicht nichts anderes als Stickoxydgas, Wasser und Salpetersäure condensiren sich in dem Halse und fliefsen wieder zurück. Nach 4 bis 5 Stunden ist die Säure aufgelöst. Wird die Salpetersäure dann mit der 10- bis 12fachen Volummenge Wassers verdünnt, so trübt sie sich milchig durch ein feines, weifses Pulver, welches sich erst nach mehreren Tagen unvollkommen absetzt, und sich dann ziemlich fest auf dem Boden anlegt, aber es dauert noch eine viel längere Zeit, ehe sich die Säure völlig geklärt hat. Beim Filtriren geht es durch das Papier. Dieses Pulver ist eine fette Säure, welche nicht eine von den bereits bekannten zu sein scheint, was sich schon daraus zeigt, dass sie in der verdünnten Salpetersäure untersinkt. Wird die Salpetersäure abgegossen, und versucht man das Gefällte mit Wasser zu waschen, so schlämmt es sich auch darin auf und sinkt darin eben so langsam nieder. Erhitzt man das Wasser bis zum Sieden, so backt es zusammen und schwimmt dann oben auf, ohne zu schmelzen, aber es schlämmt sich dann beim Erkalten mit dem Wasser wieder auf. Diese Säure löst sich leicht in Alkohol und in Aether, und bleibt nach deren Verdunstung gelblich und durchsichtig zurück. Sie löst sich in kaustischem Ammoniak auf, die erhaltene Lösung färbt sich beim Verdunsten in gelinder Wärme braun und lässt ein durchsichtiges, in Wasser unlösliches Salz zurück; aber es löst sich leicht in ammoniakhaltigem Wasser, und aus dieser Lösung wird die Säure durch Salzsäure niedergeschlagen in Gestalt eines eben so schwer niedersinkenden, aber bräunlichen Pulvers. Eine Lösung von dieser noch unveränderten Säure in Alkohol giebt mit acetylsaurem Bleioxyd einen weifsen Niederschlag.

Aus der Salpetersäure, woraus diese Säure mit Wasser abgeschieden worden ist, werden nach dem Sättigen mit Ammoniak durch acetylsaures Bleioxyd die Bleisalze von den an-

deren Säuren niedergeschlagen, welche sich nach der Abscheidung des Bleioxyds in Wasser auflösen und welche zu denen zu gehören scheinen, die aus Oelsäure mit Salpetersäure hervorgebracht werden, aber sie sind nicht weiter untersucht worden.

Schmilzt man die Sitinsäure mit braunem Bleioxyd im Ueberschuss zusammen, so vereinigen sie sich nicht eher, als bis die Temperatur so hoch gestiegen ist, dass die Sitinsäure anfängt zersetzt zu werden. Dann tritt eine schwache Gasentwickelung ein und man erhält ein Bleioxydsalz, welches, im Sieden durch eine Lösung von kohlensaurem Natron zersetzt, sitinsaures Natron giebt, erkennbar an seiner Krystallisation aus Alkohol und an der Sitinsäure, welche durch Salzsäure daraus abgeschieden wird. Diese Versuche legen also dar, dass aus dieser Säure kein höherer Oxydationsgrad hervorgebracht werden kann.

Aboleïnsäure (Acidum aboleïcum) ist von Laurent entdeckt worden, welcher sie *Azoleinsäure* nannte, von Azot und oléique, aus dem Grunde, weil sie durch die Säure des Stickstoffs aus Oelsäure, Acide oléique, hervorgebracht wird. Ein solcher Grund für die Benennung kann nicht gebilligt werden, da er für eine grofse Anzahl von Körpern gemeinschaftlich ist, und wird dadurch noch tadelnswerther, dass der Name eines Grundstoffes hineingelegt worden ist, welchen das Product nicht enthält. Den dieser Säure nachher gegebenen Namen *Oenanthylsäure* betrachte ich ebenfalls nicht als zweckmäfsig, wiewohl er sich auf eine wissenschaftliche Ansicht gründet, nach welcher nämlich die Zusammensetzung dieser Säure einen höheren Oxydationsgrad von dem Radical der vorhergehenden Säure ausweist. Aber in der organischen Chemie kann man nicht blofs aus dem Zusammensetzungs-Verhältnisse den Schluss ziehen, dass ein höherer Oxydationsgrad dasselbe Radical enthalte, wie der niedrigere, sondern es ist dazu erforderlich, dass der niedrigere durch Oxydation auf die eine oder andere Weise den höheren hervorbringe, und wenn dies nicht stattfindet, sondern andere Producte aus dem niedrigeren Oxydationsgrade hervorgebracht werden, so ist es klar, dass die brennbaren Bestandtheile in beiden, wiewohl isomerisch, nicht identisch sind. Wir haben bei den Verwandlungen der vorhergehenden Säure gesehen, dass sie sich nicht höher

oxydiren lässt, sondern dass sich ihre Grundstoffe auf andere Weise theilen, und sie kann also nicht als ein höheres Oxyd von einem Radical betrachtet werden, welches mit dem der hier in Frage stehenden Säure identisch ist. Der Name, welcher ihr nach meiner Ansicht gegeben werden kann, weicht nur um einen Buchstaben von der Benennung von Laurent ab, und ist aus den lateinischen Worten ab, von, und Oleum, Oel, zusammengesetzt.

Die Aboleinsäure ist schwierig aus Oelsäure durch Salpetersäure hervorzubringen. Nach Laurent's Angabe kocht man die Oelsäure mit einem gleichen Gewicht Salpetersäure von 1,25 specifischem Gewicht in einem Destillationsgefäfse 12 Stunden lang, wobei das Destillat von Zeit zu Zeit zurückgegossen wird. Nach Verlauf dieser Zeit wird die erkaltete Salpetersäure von dem Ungelösten abgegossen und neue Säure aufgegossen, womit auf ähnliche Weise fortgefahren wird. Nachdem dieses 6- bis 7mal wiederholt worden ist, sind ungefähr $^4/_5$ von der angewandten Oelsäure iu andere Säuren verwandelt worden, die sich aufgelöst haben und mit der Salpetersäure abgegossen worden sind. Die Abloleinsäure dagegen, welche eine fette Säure ist, hat sich mit dem zurückgebliebenen Theil von der Oelsäure vereinigt, so dass sie dann in dem unaufgelösten $^1/_5$ von der Oelsäure aufgelöst enthalten ist.

Dieses Gemenge von fetten Säuren wird nach gutem Auswaschen in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Schwefelsäure vermischt und destillirt, nach den Vorschriften, welche zur Bereitung der Sitinsäure aus Oelsäure angegeben worden sind. Man erhält dann aboleinsaures Aethyloxyd, welches nach den oben gegebenen Vorschriften durch Kali zersetzt wird, worauf man die Aboleinsäure von dem Kali durch Salzsäure oder Schwefelsäure abscheidet.

Man kann auch die Flüchtigkeit der Aboleinsäure mit Wasserdämpfen anwenden, um sie durch Destillation mit Wasser von der Oelsäure abzuscheiden. Sie sammelt sich dann auf dem überdestillirten Wasser in Gestalt eines Oels an, aber sie geht so langsam über, dass man das damit überdestillirende Wasser mehrere Male in die Retorte zurückgiefsen muss, nachdem man davon die Säure abgeschieden hat, um die ganze Quantität derselben daraus durch diese wiederholten Destillationen zu erhalten.

Diese Bereitungsmethode ist jedoch eben so beschwerlich wie unsicher, indem es nicht immer glückte, die Säure auf diese Weise hervorzubringen. Nach der folgenden, von Tilley angegebenen Bereitungsmethode erhält man die Aboleinsäure sicherer und in gröfserer Menge. Ein Theil Ricinusöl wird in einer Retorte mit 2 Theilen Salpetersäure, die vorher mit ihrer doppelten Volummenge Wassers verdünnt worden ist, übergossen, eine Vorlage angelegt und die Retorte schwach erhitzt. Bei einer gewissen Temperatur beginnt eine heftige Einwirkung, wo dann die Retorte sogleich vom Feuer entfernt werden muss. Sobald diese Einwirkung vorüber ist, wird sie von Neuem erhitzt, wobei die Wirkung der Salpetersäure viel langsamer stattfindet, so dass die Operation ein paar Tage lang fortgesetzt werden muss, genau in der Temperatur, welche zur Entwickelung von Stickoxydgas erforderlich ist. Dabei destillirt ein Theil der gebildeten Aboleinsäure in die Vorlage über mit den Dämpfen von Wasser und Salpetersäure. Zuletzt bleibt in der Retorte ein Fettklumpen zurück, welcher durch wiederholtes Abspülen mit Wasser von Salpetersäure befreit wird. Darauf giefst man in der Retorte Wasser darauf und destillirt, indem man dieses Wasser von Zeit zu Zeit durch neues ersetzt, bis die übergehenden Wasserdämpfe keine Aboleinsäure mehr absetzen. Die erhaltenen Portionen von Säure werden gesammelt und noch ein Mal mit Wasser rectificirt. Die gewonnene Säure ist flüssig und enthält ein wenig Wasser aufgelöst, welches dadurch weggenommen wird, dass man sie über Stücken von verglaster Phosphorsäure stehen lässt, welche das Wasser aufnimmt, worauf man sie davon wieder abgiefst.

Die Lösung, welche nach dem Abdestilliren der Aboleinsäure von der fettartigen Masse in der Retorte zurückbleibt, setzt beim Erkalten eine Menge von Korksäure ab.

Bussy hat noch eine andere Bereitungsmethode der Aboleinsäure aus Ricinusöl angegeben, welche darin besteht, dass man Ricinusöl der trockenen Destillation unterwirft, wobei sich ein flüchtiges Oel bildet, welches über einer Lauge von Kalihydrat rectificirt wird, wie ich beim Ricinusöl genauer angeben werde. Dieses flüchtige Oel hat die Eigenschaft, bei der Destillation mit einer gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure, die vorher mit ihrem doppelten Gewicht Wasser verdünnt

worden ist, unter Entwickelung von Stickoxydgas sich in Aboleinsäure zu verwandeln, welche allmälig mit dem Wasser in die Vorlage übergeht und dann auf ähnliche Weise behandelt wird, wie im Vorhergehenden angeführt wurde. (Siehe die Verwandlung des Ricinusöls durch trockene Destillation.)

Die Aboleinsäure hat folgende Eigenschaften: Sie ist flüssig, farblos, in Ansehen einem Oel ähnlich. Sie besitzt einen schwachen Schweiſs-Geruch, welcher stärker wird, wenn man sie erwärmt, und welcher sehr lange Zeit an den Fingern haftet, wenn sie mit der Säure in Berührung gewesen waren. Sie schmeckt reizend und stechend, siedet bei + 148° und destillirt über, aber zuletzt, selbst wenn man den Siedepunkt nicht überschreitet, bläht sie sich auf, schwärzt sich dann und erleidet eine rasche Veränderung. Daher ist es immer am besten sie mit Wasser zu destilliren. Sie lässt sich entzünden und brennt mit einer ruſsenden Flamme. Sie löst sich nicht in Wasser auf, aber leicht in Alkohol und Aether, und diese Lösungen röthen Lackmuspapier.

Sie besteht, nach Tilley's und Bussy's übereinstimmenden Analysen, von denen die von Laurent nur unbedeutend abweicht, aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	14	69,467	14	64,663
Wasserstoff . .	26	10,716	28	10,743
Sauerstoff . .	3	19,817	4	24,594.

Atomgewicht = 1513,92. $C^{14}H^{26}O^{3} = \overline{A}bo$. Die flüssige Säure ist $\dot{H} + \overline{A}bo$, hat 1626,40 Atomgewicht und enthält 6,196 Procent Wasser.

Das flüchtige Oel, welches durch die Salpetersäure in diese Aboleinsäure verwandelt wird, besteht aus $C^{14}H^{28}O^{2}$. Es verhält sich also zur Aboleinsäure wie das Bittermandelöl zur Benzoësäure. Vereinigen sich damit 2 At. Sauerstoff, von denen 1 in die Säure eintritt und 1 mit 2 At. Wasserstoff aus dem Oel Wasser bildet, so entsteht 1 At. wasserhaltige Aboleinsäure.

Aboleinsaure Salze. Sie sind im Allgemeinen den Salzen der fetten Säuren ähnlich. Die neutralen mit alkalischer Ba-

sis sind in Wasser auflöslich, die mit alkalischen Erden sind nicht ganz unauflöslich und die übrigen unlöslich.

Aboleinsaures Kali, $\dot{K}\bar{A}bo$, bildet eine amorphe durchsichtige Seifenmasse.

Aboleinsaurer Baryt, $\dot{B}a\bar{A}bo$, wird erhalten, wenn man eine verdünnte Lösung der Säure in Alkohol im Sieden mit kohlensaurem Baryt sättigt und die Flüssigkeit siedend filtrirt. Beim Erkalten setzt sich das Salz in perlmutterglänzenden Schuppen oder Blättern ab, welche in kaltem Alkohol und in Wasser etwas löslich sind. Nach Bussy lösen jedoch 100 Thle. Alkohol von 86 Proc. nicht mehr als 0,255 Thle. von dem Barytsalze auf. In Aether ist es nicht auflöslich. Wiewohl das Salz geruchlos ist, so giebt es doch, wenn es an den Fingern haftet, in Folge von abdunstender freier Säure, einen unangenehmen und lange anhaltenden Geruch nach gesalzenem Dorsch.

Aboleinsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\bar{A}bo$, bereitet auf ähnliche Weise, schiefst wie das Barytsalz an. Durch doppelte Zersetzung fällt ein citronengelbes, in Wasser unauflösliches Pulver nieder.

Aboleinsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\bar{A}bo$, wird erhalten, wenn man die Säure lange Zeit mit einer Lösung von acetylsaurem Kupferoxyd in Wasser in Berührung stehen lässt, wobei die Säure aus der Lösung Kupferoxyd aufnimmt und damit ein Salz in grünen, seideglänzenden Nadeln bildet.

Aboleinsaures Silberoxyd, $\dot{A}g\bar{A}bo$, schlägt sich in Gestalt von weifsen Flocken nieder.

Die *Verwandlungen der Aboleinsäure* sind nicht untersucht worden. Tilley giebt an, dass ihr Silbersalz bei der trockenen Destillation ein flüssiges Oel und ein festes Fett liefert, welche beide keine Eigenschaften einer Säure haben. Das feste Fett schiefst aus einer Lösung in warmem Alkohol beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen an. Im Uebrigen sind sie nicht weiter untersucht worden.

Pimelinsäure. Diese Säure hat ihren Namen von πιμελή, Fett. Sie wird, nach Laurent, rein erhalten, wenn man 200 bis 300 Grammen Oelsäure mit einer gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure 12 Stunden lang kocht, wobei die übergehende Säure von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückgegossen wird. Dann wird die Salpetersäure abgegossen und das Ungelöste

mit eben so viel neuer Salpetersäure, als das erste Mal, übergossen und das Kochen damit auf ähnliche Weise wieder 12 Stunden lang fortgesetzt. Diese Kochungen mit neuer Salpetersäure werden 6 bis 7 Mal wiederholt, so dass nur $^1/_5$ von der Oelsäure unaufgelöst übrig bleibt. Die abgegossenen Portionen von Salpetersäure werden zusammengegossen und verdunstet, bis nur noch $^1/_4$ von der Flüssigkeit übrig ist. Diesen Rückstand lässt man 12 Stunden lang ruhig stehen, wobei er durch sich absetzende Korksäure erstarrt. Diese Korksäure wird ausgepresst, das Liquidum aufgesammelt, die Korksäure mit kaltem Wasser durchfeuchtet, noch ein Mal ausgepresst, die Flüssigkeit mit dem ersteren Liquidum zusammengegossen und dann verdunstet, wobei man sie von Zeit zu Zeit erkalten lässt und die dabei sich absetzende Korksäure daraus entfernt. Man erkennt die Korksäure an dem bekannten Merkmale, dass sie Körner bildet, die sich beim Aufdrücken mit einem Glasstabe weich zeigen. Allmälig kommen dann andere Körner, welche sich mit dem Glasstabe wie Sand anfühlen, und diese sind die Pimelinsäure. Beim ersten Anschuss ist die Pimelinsäure mit Korksäure vermischt, die sich aber, da sie leichter ist, abschlämmen lässt. Nach neuer Concentrirung erhält man mehr Pimelinsäure, aber ihr Anschiefsen findet sehr langsam statt, so dass sie erst nach 3 Tagen als beendet angesehen werden kann. Man darf diese Concentrirung nicht über einen gewissen Grad hinaus fortsetzen, weil die Flüssigkeit noch andere leichter lösliche Säuren enthält, die nachher angeführt werden sollen, und welche sich nach der Pimelinsäure absetzen.

Die körnig angeschossene Pimelinsäure ist mit Korksäure gemengt, die man durch rasches Abspülen mit kaltem Alkohol entfernen kann, indem dieser die Korksäure sogleich auflöst, aber nur sehr langsam auf die Körner der Pimelinsäure wirkt. Darauf reinigt man sie durch Auflösen in siedendem Wasser und Anschiefsen daraus beim Erkalten.

Die Pimelinsäure krystallisirt in harten Körnern von der Gröfse eines Stecknadelknopfs, welche unter einem Mikroskope eine strahlige Textur zeigen. Sie hat einen deutlicher sauren Geschmack, als die Korksäure, verändert sich nicht in der Luft, schmilzt bei + 114° nach Laurent, aber nach Bromeis erst bei + 134°. Sie erstarrt wieder krystal-

linisch, Gruppen von strahligen Krystallen bildend, aber nicht, wie die Korksäure, lange einander kreuzende Nadeln. In stärkerer Hitze sublimirt sie sich zu federähnlich zusammengewachsenen Nadeln, und in einer noch höheren Temperatur destillirt sie in flüssiger Form über, worauf sie in der Vorlage erstarrt. Sie löst sich bei + 18° in 35 Thln. Wasser, aber sie bedarf bedeutend weniger siedendes, woraus sie beim Erkalten anschiefst. In der Wärme löst sie sich in Alkohol, Aether und concentrirter Schwefelsäure.

Sie besteht, nach der von Bromeis bestätigten Analyse von Laurent, aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	7	59,200	7	52,546
Wasserstoff . .	10	7,025	12	7,483
Sauerstoff . . .	3	33,775	4	39,971.

Atomgewicht = 888,24 . $C^7H^{10}O^3 = \overline{P}im$. Die krystallisirte Säure ist $\dot{H} + \overline{P}im$, ihr Atomgewicht 1000,72 und ihr Wassergehalt 11,24 Proc., welcher daraus nur durch Basen entfernt werden kann.

Pimelinsaure Salze. Sie sind so gut wie gar nicht untersucht worden. Die Säure gehört nicht zu der Klasse der fetten Säuren, und giebt mit Alkalien, alkalischen Erden und mit einigen der am meisten basischen Metalloxden lösliche Salze. Dagegen giebt sie durch doppelte Zersetzung Niederschläge mit den Salzen von Eisenoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd und Silberoxyd. Bromeis giebt jedoch an, dass pimelinsaures Alkali mit schwefelsaurem Kupferoxyd keinen Niederschlag bildet. Er analysirte das Silbersalz und fand es wasserfrei $= \dot{A}g\,\overline{P}im$.

Die übrigen Verhältnisse dieser Säure sind zu studiren noch übrig.

Adipinsäure (Acidum adipicum) und *Lipinsäure* (Acidum lipicum). Die erstere Säure hat ihren Namen von Adeps, Schmalz, und die letztere von *λίπος*, Fett. Sie sind in der Mutterlauge enthalten, woraus die Pimelinsäure angeschossen ist. Diese Flüssigkeit schwärzt sich leicht, wenn man sie in zu starker Hitze verdunstet. Man muss daher die darin enthaltene Salpetersäure in sehr gelinder Wärme, z. B. bei + 40 bis + 50° davon abdunsten lassen und die Flüssigkeit von

Zeit zu Zeit an einen kalten Ort zum Krystallisiren stellen, wo man sie jedes Mal lange Zeit stehen lässt, weil das Anschiefsen sehr langsam stattfindet. Was sich abgesetzt hat, wird mit wenigem kalten Wasser abgewaschen, dieses der Mutterlauge wieder zugesetzt und mit dieser ein wenig weiter, als das erste Mal verdunstet, worauf man sie wieder zum Absetzen von Krystallen bei Seite stellt, und dieses wird so lange fortgesetzt, als noch Krystalle daraus erhalten werden. Zuletzt bleibt eine Mutterlauge übrig, welche keine Krystalle mehr giebt, und welche von Salpetersäure und einer sehr leicht löslichen Säure, welche noch nicht untersucht worden ist, ausgemacht wird.

Die erhaltenen Krystalle werden in wenigem warmen Wasser aufgelöst und die Lösung mit derselben Vorsicht und mit denselben Unterbrechungen verdunstet, wie so eben angegeben wurde, wobei neue Krystalle erhalten werden und zuletzt ein Rückstand von der angeführten, nicht krystallisirenden Mutterlauge. Wenn die Krystalle wieder aufgelöst werden, so scheidet sich ein Oel ab, welches in der sie begleitenden freien Salpetersäure aufgelöst war, und welches von dem ungelösten Rest von Oelsäure herrührt. Dieses Oel wird von der Flüssigkeit abgeschieden.

Die so erhaltenen Krystalle sind mehr oder weniger braun. Aether löst sie in der Wärme mit Zurücklassung des braunen Körpers auf. Man lässt die Aetherlösung verdunsten, und wenn sich die Hälfte des Aethers davon verflüchtigt hat, so ist die Adipinsäure angeschossen, und die rückständige Lösung vermindert dann ihr Volum, ohne dass sich noch mehr Adipinsäure daraus absetzt. Sie wird dann abgegossen und verdunsten gelassen, wobei sie die Lipinsäure zurücklässt. Keine von beiden Säuren ist jedoch bis jetzt völlig frei von der anderen dargestellt worden. Man löst sie, jede für sich, in Alkohol auf und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung. Die Adipinsäure schiefst in Körnern an und die Lipinsäure in langen Blättern, die man mechanisch so gut wie möglich trennt, und reinigt darauf die getrennten Säuren besser durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren aus Alkohol. Man erhält dabei stets auch in dem Alkohol eine Mutterlauge von der noch nicht untersuchten leicht löslichen Säure.

Die *Adipinsäure* schiefst in Warzen an, welche häufig

nach oben hin platt sind, weil sie sich an der Oberfläche der Flüssigkeit bilden. Sie bestehen aus strahlig zusammengefügten feinen Prismen. Sie ist schwierig recht farblos zu erhalten und hat häufig einen Stich in's Braune. Sie schmeckt weniger sauer als die Pimelinsäure, schmilzt bei + 130⁰ und bildet beim Erstarren grofse platte Nadeln. Sie ist flüchtig und lässt sich überdestilliren. In einer weniger starken Hitze lässt sie sich zu schönen weifsen Nadeln sublimiren. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus Wasser schiefst sie in Körnern an, deren Form der der Pimelinsäure ähnlich ist, aber sie sind weit weniger hart und fest. Sie besteht, nach Laurent's Analyse, aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	6	56,295	6	49,361
Wasserstoff . .	8	6,235	10	6,834
Sauerstoff . .	3	37,470	4	43,805

Atomgewicht 800,64. $C^6 H^8 O^3 = \bar{A}d$. Die krystallisirte Säure ist $= \dot{H} + \bar{A}d$, hat 913,12 Atomgewicht und enthält 12,318 Proc. Wasser. Laurent bemerkt, dass die wasserhaltige Säure isomerisch sei mit oxalsaurem Aethyloxyd.

Inzwischen hat Bromeis eine Säure untersucht, welche er für Laurent's Adipinsäure hielt, aber seine Resultate weichen von denen von Laurent ab. Er fand den Schmelzpunkt der Säure bei + 145⁰ und die Zusammensetzung derselben, wiewohl in den procentischen Zahlen nicht sehr von Laurent abweichend, aber doch, wenn sie nach der Analyse des Silbersalzes berechnet werden, bedeutend in der Atomen-Anzahl der Grundstoffe verschieden. Er fand sie bestehend aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	14	56,420	14	50,345
Wasserstoff . .	18	6,026	22	6,572
Sauerstoff . .	7	37,554	9	43,083.

Atomgewicht = 1864,0. Die wasserhaltige Säure enthält 2 At. basisches Wasser, ihr Atomgewicht ist 2088,96 und ihr Wassergehalt beträgt 10,796 Proc. Die beiden Atome Wasser werden durch 2 At. Basis ersetzt, so dass 1 At. von dieser Säure 2 At. Basis zu einem neutralen Salz sättigen würde

Wer von beiden in dieser Frage das Richtigste getroffen hat, kann nicht entschieden werden. Bromeis hat nur die wasserhaltige Säure und das Silbersalz analysirt, und in beiden bekam er mehr Wasserstoff als die Formel verlangt, in der ersteren $\frac{1}{2}$ Proc. und in dem letzteren $\frac{1}{3}$ Proc. mehr, als die Rechnung giebt. Laurent hat dagegen kein Salz von dieser Säure analysirt, sondern nur die Analyse der wasserhaltigen Säure berechnet. Bromeis fand in dem Silbersalze 60,64 Proc. Silberoxyd, nach Laurent's Formel hätte dasselbe 64,46 Proc. enthalten müssen. Malaguti vereinigte die Adipinsäure mit Aethyloxyd und analysirte die neutrale Verbindung. Seine Analyse stimmte ganz mit Laurent's Angabe überein, dass die Säure = $C^6H^8O^3$ ist. Man kann dabei fragen: sind hier nicht zwei Säuren unter einerlei Namen verwechselt worden?

Adipinsaure Salze sind nicht weiter untersucht worden, als dass Laurent angiebt, ein Ammoniumoxydsalz in Nadeln angeschossen erhalten zu haben, und dass die Lösung davon nicht durch die Salze von Baryt, Strontian, Kalk, Talk, Mangan, Zink, Cadmium, Kupfer und Blei gefällt werde. Mit Eisenoxydsalzen giebt es einen blass ziegelrothen Niederschlag, und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen.

Die *Lipinsäure* krystallisirt in langen, scharf zugespitzten, gewöhnlich zu Gruppen verbundenen Krystallblättern, von denen das in der Mitte am gröfsten ist. Sie schmilzt leicht und verliert dabei Wasser, raucht stark, erstickende Dämpfe bildend, und erstarrt faserig, sich mit sublimirten Krystallen bedeckend. In höherer Temperatur lässt sie sich zu langen Nadeln sublimiren, welche Prismen mit rectangulärer Basis ausmachen. Wird aber die Hitze sehr langsam vermehrt, so geht zuerst nur Wasser weg und die Säure schmilzt dann nicht eher als zwischen + 140° und + 145°. Sie ist in Wasser leichter löslich als die Adipinsäure, leicht löslich auch in Alkohol und in Aether, und sie schiefst am regelmäfsigsten aus Alkohol an.

Sie besteht, nach Laurent's Analyse, aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	5	52,676	5	45,498
Wasserstoff . .	6	5,251	8	6,047
Sauerstoff . .	3	42,073	4	48,455.

Atomgewicht = 713,04 . $C^5H^6O^3 = \overline{L}ip$. Die sublimirte

Säure ist $\dot{H} + \overline{L}ip$, hat 825,52 Atomgewicht und enthält 13,626 Procent Wasser. Die aus Alkohol krystallisirte Säure ist $\dot{H}\overline{L}ip + \dot{H}$, hat 938,0 Atomgewicht und enthält 23,983 Procent Wasser, wovon die Hälfte durch Schmelzen ausgetrieben werden kann.

Die *lipinsauren Salze* sind eben so wenig, wie die vorhergehenden untersucht worden. Das *Ammoniumoxydsalz* schiefst in langen Nadeln an. Seine Lösung giebt nach einer Weile krystallinische Niederschläge mit den Salzen von Baryt, Strontian und Kalk, aber sie fällt nicht die Salze von Talkerde und Manganoxydul. Dagegen fällt sie die Salze von Eisen, Kupfer und Silber.

Apelainsäure (Acidum apelaicum). Diese Säure wurde von Laurent *Azelainsäure* genannt, von Azot und ἔλαιον, Oel. Derselbe Grund, welchen ich bei der Aboleinsäure angeführt habe, veranlasste die Veränderung dieses Namens in *Apelainsäure*, von ἀπὸ, von oder aus, und ἔλαιον.

Ich führte bei der Bereitung der vorhergehenden Säuren an, dass die verdunstete, von dem ungelösten Rückstande von Oelsäure in der Retorte abgegossene Salpetersäure eine Masse von Korksäure absetzt, aus der die Lösung ausgepresst werden musste. Diese Korksäure enthält die Apelainsäure eingemengt. Nach dem, bei den beiden vorhergehenden Säuren angeführten Auspressen und Waschen wird die Masse in 20 Theilen siedenden Wassers aufgelöst, wobei sich ein Oel auf der Oberfläche ansammelt, welches von der nun daraus entfernten Salpetersäure aufgelöst erhalten worden, und ein Rest von veränderter Oelsäure war. Die Lösung wird dann 12 Stunden lang in einer Wärme von + 50° bis + 60° erhalten, wobei sich noch mehr von diesem Oel abscheidet, was abgenommenen wird, und dann lässt man die Lösung erkalten, wobei die Säuren anschiefsen. Wenn sich dabei noch mehr von dem Oel abscheidet, so muss dies entfernt werden. Die krystallisirten Säuren werden ausgepresst und getrocknet, worauf man sie mit 2 bis 3 Thln. Aether übergiefst, welcher alle Apelainsäure auflöst, aber auch einen guten Theil von der Korksäure. Die Lösung wird abgeschieden und der Aether davon verdunstet. Der Rückstand wird mit kaltem Aether geschüttelt, bis sich ungefähr die Hälfte von der Masse darin aufgelöst hat. Dann wird die Lösung sogleich abgegos-

sen und in einem cylindrischen Gefäfse langsam verdunsten gelassen. Wenn dann ungefähr noch $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ von dem, was der Aether aufgelöst hat, in der Lösung zurück ist, so wird diese abgegossen und eintrocknen gelassen, wobei sie die Apelainsäure zurücklässt.

Sie schiefst beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung in Wasser in Gestalt einer opaken Krystallmasse an, welche einen matten Bruch hat. Sie ist leichter schmelzbar als die Korksäure, von der sie sich aufserdem unverändert abdestilliren lässt. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber sie löst sich bedeutend mehr in siedendem, so wie in Alkohol und in Aether. Laurent analysirte die krystallisirte Säure und fand ihre Zusammensetzung entsprechend

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	10	55,093
Wasserstoff . .	18	8,237
Sauerstoff . .	5	36,670

was er als $\dot{\text{H}} + C^{10}H^{16}O^{4}$ betrachtete. Aber er hat kein Salz davon analysirt, und die unvollkommne Bereitungsmethode lässt vermuthen, dass sie noch einen Rest von Korksäure enthält, welche im wasserhaltigen Zustande fast dieselbe procentische Zusammensetzung hat. Das genauere Studium dieser Säure ist also noch zu machen.

Ueber die *Salze* weifs man nicht mehr, als dass eine Lösung von dem neutralen Ammoniumoxydsalz keine Fällungen giebt mit den Salzen von Kalkerde und Talkerde, nicht einmal, wenn man Alkohol hinzusetzt, wodurch sich die Apelainsäure von der Korksäure unterscheidet, deren Ammoniumoxydsalz mit diesen Salzen Fällungen hervorbringt, wenn man Alkohol hinzufügt. Dagegen giebt apelainsaures Ammoniumoxyd Niederschläge mit den Salzen von Bleioxyd, Quecksilberoxydul und Silberoxyd.

b) *Säuren, welche bei der Behandlung der Oelsäure mit Salpetersäure in den Dämpfen von dieser mit überdestilliren.*

Die Bildung dieser Säuren, wiewohl schon die eine und andere zufälligerweise bemerkt worden war, ist von Redten-

bacher entdeckt worden, welcher dazu das folgende Verfahren angegeben hat:

Man erwärmt in einer gröfseren tubulirten Retorte gelinde 5 Thle. starker, rother und rauchender Salpetersäure, und bringt dann 3 bis 4 Thle. Oelsäure in sehr kleinen Portionen nach einander durch einen in dem Tubulus befestigten Trichter, dessen Röhre bis in die Säure hinabreicht, hinein. Bei jeder hinein kommenden Portion von der Oelsäure findet eine so heftige Einwirkung statt, dass die Säure überkochen würde, wenn nicht die Retorte hinreichend grofs wäre, oder wenn man zu viel auf ein Mal hinzusetzen wollte. Man muss daher nach jedem Zusatz von Oelsäure die heftige Einwirkung abwarten, ehe man das Hinzusetzen einer neuen Portion wiederholt. Von den Producten, welche dabei übergehen, werden die am leichtesten condensirbaren in einem Vorstofse aufgefangen, von dem die flüchtigeren durch ein Kühlrohr von Glas geführt werden, wobei das dasselbe umgebende Kühlwasser so kalt wie möglich und nicht zu langsam hindurch gehen gelassen werden muss. Wenn dann alle Oelsäure hinzugekommen ist, wird die Temperatur erhöht, so dass die Salpetersäure in schwaches Sieden geräth. Da sich ihre Menge bedeutend vermindert hat, wiewohl noch viel von der Oelsäure unaufgelöst darauf schwimmt, so kann es erforderlich werden, dass man von Zeit zu Zeit noch mehr rauchende Salpetersäure hinzufügt, aber immer in kleinen Portionen und mit Abwartung der heftigeren Entwickelung von der rothen rauchenden Säure darin. Die Operation geht langsam von Statten und muss mehrere Tage lang fortgesetzt werden; übrigens ist sie weder von Laurent noch von Redtenbacher so lange fortgesetzt worden, dass die ganze hinzugefügte Quantität von Oelsäure aufgelöst worden wäre. Wenn die Operation unterbrochen wurde, so war immer noch ein ungelöster Rest vorhanden, von dem wir aus den Laurent'schen Versuchen erfahren haben, dass er Aboleinsäure enthält, und von dem Redtenbacher vorschreibt, dass man ihn mit vielem Wasser verdünnen und besonders destilliren soll, so lange noch Aboleinsäure den Wasserdämpfen folgt.

Die bei der Destillation überdestillirten Portionen werden vermischt und ungefähr so viel Kali hinzugefügt, dass die Salpetersäure darin zu Salpeter gesättigt wird, worauf man die

Flüssigkeit destillirt. Die flüchtigen Säuren gehen dann mit dem Wasser über und die Salpetersäure wird in der Retorte zurückgehalten.

Auf dem überdestillirten Wasser schwimmt eine ölige Schicht, welche die in Wasser weniger leicht löslichen Säuren enthält. Die leichter löslichen sind in dem Wasser aufgelöst enthalten. Die Lösung wird von den Säuren abgelassen.

Diese *Lösung in Wasser* enthält aufser geringen Quantitäten von den ungelösten Säuren, hauptsächlich Acetylsäure, Glycersäure und Buttersäure. Sie wird mit kohlensaurem Natron gesättigt und bis zur Krystallisation verdunstet, wobei zuerst acetylsaures Natron anschiefst. Die davon übrig gebliebene Lösung, welche bei freiwilliger Verdunstung kein acetylsaures Natron mehr absetzt, wird ganz eingetrocknet und das Salz mit Schwefelsäure, die mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, vermischt, bis sich zweifach-schwefelsaures Natron gebildet hat. In der concentrirten Lösung desselben sind Glycersäure und Buttersäure nicht auflöslich, sondern sie sammeln sich auf der Oberfläche derselben an in Gestalt eines flüchtigen Oels, welches abgenommen und für sich in einer Retorte mit eingesetztem Thermometer destillirt wird. Der Siedepunkt erhöht sich allmälig bis auf $+ 120^0$, und was bis zu diesem Punkte übergegangen ist, wird von sehr vieler Acetylsäure ausgemacht, mit einer geringeren Portion Glycersäure. Dann wird die Vorlage gewechselt, die Temperatur allmälig erhöht, und die Vorlage, wenn das Thermometer $+ 140^0$ zeigt, wieder gewechselt. Was zwischen $+ 120^0$ und $+ 140^0$ übergegangen ist, wird hauptsächlich von Glycersäure ausgemacht. Darauf folgt zwischen $+ 140^0$ und $+ 164^0$ Buttersäure.

Die *überdestillirten öländlichen Säuren*, welche durch Wasser von den eben angeführten Säuren getrennt worden sind, werden in Barytwasser aufgelöst, welches man siedendheifs in hinreichender Menge zumischt, bis sie aufgelöst worden sind. Die Barytsalze dieser Säuren besitzen eine ungleiche Löslichkeit in Wasser und verschiedene Krystallformen, so dass sie bei gehöriger Genauigkeit und Kenntniss von einander getrennt werden können. Während des Erkaltens der siedend heifsen Lösung setzt sich caprinsaurer

Baryt in Gestalt eines Pulvers ab, welches von äufserst feinen Schuppen ausgemacht wird. Nach vorsichtiger Concentrirung folgt darauf pelargonsaurer Baryt in Blättern, welche denen von Gallenfett (Cholesterin) ähnlich aussehen. Darauf folgt capransaurer Baryt in körnigen Krystallen, dann aboleinsaurer Baryt in perlmutterglänzenden Blättern, hierauf capronsaurer Baryt in Drusen von feinen Nadeln, und zuletzt der von allen diesen am leichtesten lösliche valeriansaure Baryt in gallenfettähnlichen Blättern. Redtenbacher hat mit Meisterhand diese Säuren auf eine solche Weise von einander getrennt, dass sie analysirt und jede für sich bestimmt werden konnte, nicht blofs durch die Löslichkeit und das Ansehen des Barytsalzes, sondern auch durch die Analyse mit Kupferoxyd und durch die Bestimmung des Atomgewichts.

Bei der Zersetzung der Oelsäure durch Salpetersäure bilden sich die überdestillirenden flüchtigen Säuren in ungleichen relativen Quantitäten. Capronsäure, Valeriansäure und Acetylsäure machen den gröfsten Theil aus, darauf kommen Capransäure, Glycersäure und Buttersäure, und Caprinsäure, Pelargonsäure und Aboleinsäure sind in der geringsten Quantität vorhanden.

Der ungelöste Körper, welcher in der Retorte zurückbleibt nach der Bereitung dieser flüchtigen Säuren, ist von Redtenbacher ebenfalls untersucht worden. Er bildet eine weiche fettartige Masse, die den Schweifsgeruch der Aboleinsäure behält. Er sinkt in Wasser unter, lässt sich nicht verflüchtigen und löst sich in Alkohol und Aether auf. Er enthält Salpetersäure in chemischer Verbindung, wodurch er beim Erhitzen eine heftige Verbrennung erleidet, wobei sich Stickoxydgas entwickelt und ein zimmtartiger Geruch, worauf fette flüchtige Säuren überdestilliren, während in der Retorte eine schwarze zähe Masse zurückbleibt, aus welcher Korksäure durch siedendes Wasser ausgezogen werden kann. — Dieser fettähnliche Körper wird von Kalihydrat mit blutrother Farbe aufgelöst und durch Säuren unverändert daraus wieder niedergeschlagen. Beim Kochen mit blofsem Wasser zieht dieses Korksäure und Pimelinsäure aus. Dieser Körper scheint ein interessanter Gegenstand zu werden für weitere Versuche, ihn in die darin enthaltenen Verbindungen zu zerlegen.

Von den 9 flüchtigen Säuren, welche bei der Zerstörung der Oelsäure durch Salpetersäure gebildet werden, sind im Vorhergehenden bereits 5 beschrieben worden. Ich will daher hier noch die übrigen beschreiben.

Capronsäure (Acidum caproicum) ist von Chevreul entdeckt worden, welcher sie mit Lipyloxyd verbunden fand in der Butter sowohl aus Kuhmilch als aus Ziegenmilch; wonach er den Namen ableitete, von Capra, Ziege. Man verseift die Butter, oder am besten das Elain daraus, nachdem dieses durch Auspressen in einer angemessenen Temperatur von dem Stearin getrennt worden ist, auf die angeführte Weise mit Kali, scheidet die Seife durch Kochsalz ab, löst sie darauf in Wasser und vermischt die Lösung mit Tartrylsäure in schwachem Ueberschuss, zur Sättigung des Kali's. Dann wird das Gemische destillirt, so lange das Uebergehende noch sauer ist, wobei Buttersäure, Capronsäure, Caprinsäure und Capransäure mit dem Wasser übergehen, von denen ein Theil in Gestalt ölähnlicher Tropfen oben auf schwimmt.

Das Destillat wird mit Barytwasser gesättigt, oder man löst, um einen Ueberschuss davon zu vermeiden, zu Anfange Barythydrat darin auf, und sättigt erst dann mit Barytwasser. Die Lösung wird im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, wodurch man ein Gemenge von 4 Barytsalzen erhält, von denen 2 in Wasser leicht und die anderen 2 schwer löslich sind. Beim Kochen mit 5 bis 6 Thln. Wasser werden buttersaurer und capronsaurer Baryt daraus aufgelöst. Ueberlässt man dann deren Lösung der freiwilligen Verdunstung, so schiefst zuerst das capronsaure Salz an, und wenn man den richtigen Concentrationsgrad getroffen hat, schiefst der ganze Gehalt an capronsaurem Baryt daraus an, wodurch die Flüssigkeit zu einem Brei von büschelförmig zusammengewachsenen, langen, seideglänzenden Nadeln erstarrt, woraus die Lösung des buttersauren Baryts ausgepresst werden kann. Ist noch capronsaurer Baryt darin zurückgeblieben, so giebt sie nach schwacher Verdunstung noch mehr von diesen so zusammengewachsenen Nadeln. Sobald das buttersaure Salz anfängt zu krystallisiren, so bilden sich perlmutterglänzende Blätter. Der capronsaure Baryt wird noch ein oder ein paarmal umkrystallisirt, um ihn völlig von buttersaurem Baryt zu befreien. Chevreul erinnert für eine richtige Trennung der Krystalle von

diesen Salzen, dass der capronsaure Baryt bei + 30° in Nadeln anschiefst, dass er aber, wenn man ihn bei + 18° durch freiwillige Verdunstung anschiefsen lässt, auch blättrige Krystalle bildet, die jedoch hahnenkammähnlich zusammengewachsen sind. Diese unterscheiden sich von den blättrigen Krystallen des buttersauren Baryts dadurch, dass die ersteren in der Luft trübe und milchweifs werden, während dagegen die letzteren ihren Glanz behalten.

Ein Theil des wohl getrockneten Salzes wird mit einem Gemische von 0,2963 Thln. Schwefelsäure und 0,2963 Thln. Wasser übergossen, das Gemenge in einem hohen und schmalen Glascylinder 24 Stunden lang stehen gelassen und die unterdessen abgeschiedene Capronsäure abgegossen. Bei Zusatz von noch einmal so viel Schwefelsäure scheidet sich noch ein Antheil Capronsäure ab, so dass man vom Barytsalz ungefähr das halbe Gewicht Capronsäure erhält. Die abgegossene Säure wird 48 Stunden lang mit wasserfreiem Chlorcalcium digerirt und darauf destillirt. Aus dem mit Barytsalz gesättigten unteren sauren Magma lässt sich noch ein wenig capronsaurer Baryt erhalten.

Die so dargestellte Säure ist wasserhaltig, und bildet ein wasserklares, ölartiges, dünnflüssiges Liquidum, riecht wie Schweifs und schwache Acetylsäure, schmeckt beifsend sauer, aber hintennach süfslicher und mehr reinettenartiger als die Buttersäure, und hinterlässt, wie diese, einen weifsen Fleck auf der Zunge. Bei + 26° hat sie 0,922 specif. Gewicht. Sie bleibt noch bei — 9° flüssig. Ihr Siedepunkt ist über + 100° und in der Luft verdunstet sie. Ihr Gas hat, nach Fehling, 5,546 specif. Gewicht. Bei der Destillation zersetzt sie sich wie die Buttersäure durch die Einwirkung der Luft. In Wasser ist sie schwer auflöslich, und sie bedarf dazu 96 Thle. davon bei + 7°. Aber mit wasserfreiem Alkohol vermischt sie sich nach allen Verhältnissen. In Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung auf und sie wird daraus durch Wasser wieder abgeschieden. Beim Erhitzen der Lösung über + 100° entweicht dampfförmige Capronsäure nebst schwefligsaurem Gas, indem sich das Gemische schwärzt. Von Salpetersäure wird sie in geringer Menge, aber unzersetzt, aufgelöst.

Die Zusammensetzung der Capronsäure wurde von Chevreul fast richtig bestimmt, aber die genauen Atomzahlen sind

erst von Lerch richtig bestimmt worden. Die wasserfreie Säure besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	12	67,336
Wasserstoff . .	22	10,255
Sauerstoff . . .	3	22,409

Atomgewicht = 1338,47 . $C^{12}H^{22}O^{3} = \overline{C}pro$. Die flüssige Säure ist $\dot{H} + \overline{C}pro$, ihr Atomgewicht 1451,20, und ihr Wassergehalt, der nur durch Basen ausgetrieben werden kann, beträgt 7,51 Procent.

Das oben angeführte specif. Gewicht des Gases von der wasserhaltigen Säure ist anomal. Wären die 40 Volumina darin zu 4 condensirt, so würde das specif. Gewicht nicht höher als 4,0073 sein, und zu 3 Vol. condensirt, wird es doch nicht gröfser als 5,34. Vielleicht hat der Einfluss der Luft beim Verflüchtigen der Säure Theil an der Abweichung, welche zwischen der letzteren Zahl und der durch den Versuch gefundenen 5,546 stattfindet.

Die *capronsauren Salze* schmecken und riechen nach der Säure. Beim Erhitzen werden sie unter Entwickelung eines aromatischen Geruchs zersetzt. Wird ein capronsaures Salz mit Schwefelsäure, die mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wassers verdünnt ist, vermischt, so sammelt sich die Capronsäure flüssig obenauf an.

Capronsaures Kali, $\dot{K}\overline{C}pro$, bildet beim freiwilligen Verdunsten eine durchsichtige, in der Wärme undurchsichtig werdende Gallerte.

Capronsaures Natron, $\dot{N}a\overline{C}pro$, trocknet zu einer weifsen Salzmasse ein.

Capronsaures Ammoniumoxyd, $\dot{N}H^{4}\overline{C}pro$, krystallisirt, wenn die Säure Ammoniakgas absorbirt, aber es wird wieder flüssig, wenn die Säure noch mehr Gas absorbirt hat.

Capronsaurer Baryt, $\dot{B}a\overline{C}pro$, enthält kein Wasser und krystallisirt beim Verdunsten bei + 30° in Nadeln, welche 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll lang werden können, wenn die Quantität der Lösung dazu hinreichend grofs ist. Bei + 18° freiwillig verdunsten gelassen, krystallisirt es in zusammengruppirten, 6seitigen Blättern von grofsem Glanz, während sie noch in der Flüssigkeit sind, die aber nach dem Herausnehmen in der Luft ein talkartiges Ansehen bekommen. Dieses in einer niedrigeren

Temperatur in einer verschiedenen Form anschiefsende Salz enthält Wasser, welches in der Luft weggeht, wodurch der Uebergang des Salzes in das milchweifse veranlasst wird, wie oben angeführt wurde. Bei mäfsiger Hitze schmilzt dieses Salz, bei stärkerer zersetzt es sich. Bei + 10°,5 braucht es 12,46 Theile Wasser zur Auflösung. Lerch hat die Bemerkung gemacht, dass sich zuweilen buttersaurer Baryt und capronsaurer Baryt nach einer gleichen Anzahl von Atomen vereinigen und ein Doppelsalz bilden, welches er anfänglich für das Salz von einer eigenthümlichen Säure hielt, der er den Namen *Vaccinsäure* gab. Geschieht dies, so erhält man bei der Bereitung der Capronsäure keinen capronsauren Baryt, sondern statt dessen setzt sich das Doppelsalz in grofsen Drusen ab, welche oft die Gröfse einer Wallnuss haben, und welche aus kleinen prismatischen Krystallen gebildet sind, die nach dem Wiederauflösen in derselben Art wieder anschiefsen. Dieses Doppelsalz enthält Krystallwasser, welches in der Luft daraus weggeht, und dessen Weggehen mit einem Geruch nach ranziger Butter verbunden ist. Lässt man das Salz liegen, bis dieses aufgehört hat, so schiefsen nach der Wiederauflösung die beiden Salze auf gewöhnliche Weise an, ein jedes für sich. Es glückte nicht die Umstände zu finden, unter welchen sich das Doppelsalz bildet, so dass man es nicht nach Belieben hervorbringen kann.

Capronsaurer Strontian, $\dot{S}r\overline{C}pro$, krystallisirt in Blättern, welche in der Luft undurchsichtig und emailweifs werden. Er ist vor seiner Zersetzung schmelzbar.

Capronsaurer Kalk, $\dot{C}a\overline{C}pro$, krystallisirt in sehr glänzenden, 4seitigen Blättern, zersetzt sich beim Schmelzen und braucht zur Auflösung 49,4 Thle. Wasser von + 14°.

Mit *Bleioxyd* verbindet sich die Capronsäure unter Entwickelung von Wärme, aber das Salz ist nicht weiter untersucht worden.

Capronsaures Silberoxyd, $\dot{A}g\overline{C}pro$, schlägt sich durch doppelte Zersetzung weifs und käsig nieder, ohne dass Silber reducirt wird. Es ist etwas löslich in Wasser, aber es kann nicht krystallisirt erhalten werden.

Capransäure (Acidum capranicum) und *Caprinsäure* (Acidum caprinicum) sind von Chevreul entdeckt worden, welcher jedoch nicht bemerkte, dass sie zwei Säuren waren, son-

dern er betrachtete sie nur als eine einzige Säure, welche er *Caprinsäure* nannte. Lerch zeigte nachher, dass Chevreul's Caprinsäure von zwei Säuren ausgemacht wird, wovon er der einen den alten Namen liefs und die andere Caprylsäure nannte. Der letztere Name setzt ein bestimmtes Radical voraus, welches Capryl genannt werden könnte; aber da wir keinen Grund haben, bei dieser Säure mehr ein ungepaartes Radical zu vermuthen, als bei den übrigen, so habe ich den Namen in Capransäure verändert.

Diese Säuren sind in dem oben angeführten Barytsalze enthalten, woraus buttersaurer und capronsaurer Baryt durch warmes Wasser ausgezogen worden sind. Das Salz wird dann mit so vielem Wasser gekocht, als zu seiner Auflösung erforderlich ist, und die Lösung siedend heifs filtrirt. Beim Erkalten setzt sich daraus caprinsaurer Baryt ab in feinen fettglänzenden Schuppen. Die Mutterlauge wird von Neuem verdunstet, bis noch $^3/_4$ davon übrig sind, worauf sie beim Erkalten noch mehr von diesen Schuppen giebt. Die davon abfiltrirte Lösung enthält den capransauren Baryt, welcher, wenn man sie in gelinder Wärme verdunsten lässt, in Körnern und Warzen daraus anschiefst.

Diese beiden Salze werden, jedes für sich, durch Umkrystallisiren gereinigt, und die Säuren daraus, wie bei der Capronsäure angeführt worden ist, abgeschieden. Aber man nimmt auf 2 Theile Barytsalz 1 Theil Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser.

Diese beiden Säuren machen den geringsten Theil von den flüchtigen Säuren der Butter aus, und sie bleiben schwimmend auf dem abdestillirten Wasser in Gestalt einer etwas schmierigen, fetten Masse.

Chevreul giebt über seine Caprinsäure, d. h. über beide mit einander gemengte Säuren, an, dass sie bei + 18° eine ölige Flüssigkeit bildet von 0,9103 specif. Gewicht, und dass sie zugleich einen schweifs- und bockartigen Geruch hat. In der Luft erstarrt sie bei + 15° zu einer nadelförmig krystallisirten Masse. In einer verschlossenen Flasche lässt sie sich bis + 11°,5 abkühlen, ohne zu gestehen, aber sie krystallisirt augenblicklich beim Herausnehmen des Pfropfens. Ihr Siedepunkt ist über + 100°, und sie verdunstet unzersetzt. Im Wasserbade lässt sie sich nicht überdestilliren, es geht alsdann

nur etwas Feuchtigkeit über. In Wasser ist sie so wenig auflöslich, dass 100 Theile Wasser bei + 21° kaum mehr als 1 Theil Säure auflösen. Mit Alkohol lässt sie sich dagegen nach allen Verhältnissen vermischen.

Lerch giebt von diesen Säuren an, dass sie in wasserfreier Form einander sehr ähnlich seien. Ueber + 10° haben sie eine butterartige Consistenz, aber unter 10° schiefsen sie in feinen Nadeln an. Sie schmecken scharf sauer, riechen schweifsähnlich und sind in Wasser sehr schwer löslich.

Ein näheres Studium einer jeden dieser Säuren für sich ist also noch zu machen übrig.

Die *Capransäure* besteht nach Lerch's Analyse ihrer Salze von Baryt und Silber aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	16	71,156
Wasserstoff . . .	30	11,083
Sauerstoff	3	17,761.

Atomgewicht = 1689,12 . $C^{16} H^{30} O^3 = \bar{C}pra$. Die freie Säure ist $\dot{H} + \bar{C}pra$, ihr Atomgewicht 1801,6, und ihr Wassergehalt beträgt 6,234 Procent. Fehling fand ihr specif. Gewicht in Gasform = 5,31. Berechnet nach einer Condensation der Volume von 52 zu 4 wäre es nur 4,977.

Die *capransauren Salze* mit alkalischer Basis sind leicht löslich, die mit Erden und Metalloxyden höchst schwer löslich oder unlöslich. Stärkere Säuren scheiden die Capransäure in Gestalt eines dicken, oben auf schwimmenden Oels daraus ab. Nur zwei Salze sind davon untersucht worden:

Capransaurer Baryt, $\dot{B}a\,\bar{C}pra$, schiefst aus einer im Sieden gesättigten Lösung in feinen Schuppen an, welche Fettglanz haben. Beim freiwilligen Verdunsten auf einem flachen Gefäfse bildet er Körner von der Gröfse des Hanfsamens und darüber, welche ein ähnliches Ansehen haben. Redtenbacher erhielt ihn durch freiwillige Verdunstung in einem hohen und schmalen Gefäfse, worin nach 8 Monaten von der Lösung ungefähr noch $\frac{1}{4}$ übrig geblieben war, in Drusen von prismatischen Krystallen angeschossen, welche über $\frac{1}{4}$ Zoll lang, sehr hart und fettglänzend waren. Das Salz ist in der Luft unveränderlich und wasserfrei.

Capransaures Silberoxyd, $\dot{A}g\,\bar{C}pra$, bildet einen weifsen Niederschlag, der sich wenig oder nicht in Wasser auflöst.

Die *Caprinsäure* besteht nach Lerch's Analyse ihres Barytsalzes aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	20	73,664
Wasserstoff . . .	38	11,626
Sauerstoff . . .	3	14,710.

Atomgewicht = 2039,52 . $C^{20}H^{38}O^{3} = \overline{C}pri$. Die freie Säure ist $\dot{H} + \overline{C}pri$, ihr Atomgewicht = 2152,0 und ihr Wassergehalt = 5,227 Procent.

Es ist sehr möglich, dass der gröfsere Theil von den flüchtigen Säuren, welcher bei der Zerstörung der Oelsäure durch Salpetersäure auftritt, eine und dieselbe Säure enthält, gepaart mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Zukünftige Untersuchungen über ihre Verwandlungen durch Salzbilder werden vielleicht Anleitung zu einem Urtheil darüber geben.

Caprinsaure Salze sind in ihren Eigenschaften den capransauren ähnlich. Nur ein einziges davon ist bis jetzt untersucht worden:

Caprinsaurer Baryt, $\dot{B}a\,\overline{C}pri$, schiefst sowohl beim raschen Erkalten, als auch beim freiwilligen Verdunsten in feinen fettglänzenden Nadeln oder Schuppen an, und er unterscheidet sich dadurch von dem capransauren, indem dieser beim freiwilligen Verdunsten in Körnern anschiefst, welche oft eine bedeutende Gröfse haben. Das Salz ist wasserfrei und in der Luft unveränderlich, selbst in aufgelöster Form.

Pelargonsäure ist von Plefs entdeckt worden, welcher sie in dem Rosen-Geranium, *Pelargonium roseum*, fand, wovon er den Namen ableitete. Die Pflanze wird mit Wasser destillirt, wo denn auf dem übergegangenen Wasser ein Oel schwimmt, welches ein Gemenge von der Säure mit einem neutralen flüchtigen Oele ist. Das Destillat wird mit Barythydrat gesättigt und in einem Destillationsgefäfse gekocht, bis das flüchtige Oel davon übergegangen ist. Das Barytsalz wird eingetrocknet und mit siedendem Alkohol behandelt, welcher beim ersten Abkochen den pelargonsauren Baryt auflöst, nach dessen Verdunstung die Säure wie die vorhergehenden oder durch Destillation mit Phosphorsäure abgeschieden werden kann.

Ueber diese Säure ist nicht mehr angegeben worden, als dass sie bei gewöhnlicher Temperatur wie ein schmieriges Fett

aussieht, aber beim Abkühlen leicht erstarrt und krystallinisch wird. Sie löst sich wenig in Wasser, aber am leichtesten in Alkohol und Aether. Sie besteht nach einer Analyse ihres Silbersalzes von Plefs, welche von Redtenbacher durch die Analyse des Barytsalzes bestätigt worden ist, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	18	72,528
Wasserstoff . . .	34	11,380
Sauerstoff	3	16,092.

Atomgewicht = 1864,32 . $C^{18}H^{34}O^{3} = \overline{P}g$.

Redtenbacher erhielt bei seinen Untersuchungen über die flüchtigen Säuren aus Oelsäure *pelargonsauren Baryt* zunächst nach dem caprinsauren. Er schoss in Blättern an, ähnlich denen von Gallenfett, und diese erhielt er in mehreren auf einander folgenden Krystallisationen, ehe der caprinsaure Baryt anfing sich abzusetzen, so dass die Löslichkeit dieses Salzes zwischen die des caprinsauren und capransauren Baryts fällt. Es ist wasserfrei und schwerlöslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol. Das *Silbersalz* schlägt sich in Gestalt einer weifsen käsigen Masse nieder, welche in geringem Grade in Wasser löslich ist.

Vergleicht man, was von dieser Säure bekannt ist, ihre Zusammensetzung und die Eigenschaft ihres Barytsalzes, zwischen dem caprinsauren und capransauren Baryt anzuschiefsen, so kann die Frage entstehen, ob sich nicht die Pelargonsäure zu diesen beiden Säuren ähnlich verhält, wie die Vaccinsäure zur Buttersäure und Capronsäure. Legt man 1 Atom Capransäure und 1 Atom Caprinsäure zusammen, so erhält man $C^{36}H^{68}O^{6}$, wovon die Hälfte $C^{18}H^{34}O^{3}$ oder 1 Atom Pelargonsäure ist, und vielleicht lassen sich diese beiden Säuren unter gewissen Umständen zu einer Doppelsäure vereinigen, welche sich dann erst unter einem bestimmten Einfluss theilen lässt. Diese Frage verdient bei den Versuchen in Betracht gezogen zu werden, welche in Zukunft mit dieser Säure ausgeführt werden.

Nachdem wir nun die lange Episode von den Verwandlungen der Oelsäure durchgegangen haben, kommen wir wieder auf die Beschreibung derjenigen fetten Säuren zurück, welche in Oelen und Fettarten enthalten sind.

Leinölsäure (*Acidum linolicum*).

Man glaubte eine Zeitlang, dass alle bei gewönlicher Temperatur flüssigen fetten Oele einerlei Oelsäure mit dem Lipyloxyd verbunden enthielten, bis Pelouze und Boudet darlegten, dass die Oelsäure in trocknenden Oelen nicht dieselbe ist, wie in den nicht trocknenden, ohne dass sie jedoch genauer bestimmten, wodurch sie sich unterscheiden. Zuletzt wurde die Leinölsäure von Sacc analysirt, aber vor Gottlieb's Untersuchung der reinen Oelsäure, so dass die Resultate seiner Untersuchung nicht die reine Leinölsäure betreffen, sondern ein Gemenge von der reinen und von der veränderten, so wie man vor Gottlieb's Versuchen die gewöhnliche Oelsäure analysirt hatte.

Man verseift Leinöl mit kaustischem Kali, was sehr leicht geschieht, scheidet die Seife von der Glycerinlösung und von dem überschüssigen Alkali durch Kochsalz ab, löst die Seife in Wasser und fällt sie noch ein paar Mal durch Kochsalz wieder aus, löst sie darauf in Wasser wieder auf und scheidet die Säure durch Salzsäure, im geringen Ueberschuss zugesetzt, ab. Die Oelsäure sammelt sich dann auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt eines gelben Oels an. Man sammelt sie und kühlt sie unter 0° ab, wobei eine geringe Portion von Margarinsäure in Nadeln daraus anschiefst. Die Oelsäure wird dann in derselben Temperatur durch Papier filtrirt, aber durch alle diese Operationen hat sie eine bedeutende Veränderung erlitten.

Sacc hoffte, sie dadurch weniger verändert zu bekommen, dass er das Leinöl mit Bleioxyd und wenig Wasser verseifte, was in gelinder Hitze sehr leicht stattfindet. Man erhält dann das Glycerin in dem Wasser aufgelöst und eine hellgraue, etwas schmierige Bleioxyd-Verbindung, welche nach dem Waschen und Trocknen mit Aether behandelt wird, worin sich das leinölsaure Bleioxyd auflöst, mit Zurücklassung des margarinsauren, und vielleicht auch der Bleioxyd-Verbindung der veränderten Oelsäure.

Diese Lösung, worin die Säure des Bleisalzes ihre Neigung zur Verwandlung auf Kosten der Luft behalten hat, wird in einer Flasche mit luftfreiem Wasser und einer hinreichenden

Quantität Schwefelsäure vermischt, um das Bleioxyd wegzunehmen, dann die Flasche, welche fast ganz angefüllt sein muss, wohl verschlossen und geschüttelt, bis alles Bleioxyd durch die Schwefelsäure ausgezogen worden sei. Um recht sicher zu sein, dass dieses geschehen ist, wird die Flasche umgekehrt und geöffnet, indem man sie mit dem Finger schliefst, so dass die trübe Flüssigkeit, aber nicht die darüber stehende Aetherlösung, gerade herausfliefsen kann, worauf man sie wieder mit einer ausgekochten, in einer verschlossenen Flasche erkalteten, sehr verdünnten Schwefelsäure ganz anfüllt, wieder verschliefst und schüttelt, um die letzte Spur von Bleioxyd abzuscheiden. Die Aetherlösung wird dann so rasch wie möglich in eine tubulirte Retorte gebracht, durch welche ein Strom von Wasserstoffgas geleitet wird, und in dieser Atmosphäre wird der Aether von der Oelsäure abdestillirt, die man nach der Entfernung des Aethers in Glaskugeln einsaugt, welche an einem engen Glasrohr ausgeblasen sind, dessen beide Enden, wenn die Kugel davon angefüllt ist, zugeschmolzen werden.

So ist jedoch nicht die Leinölsäure bereitet worden, welche von Sacc untersucht wurde, sondern er verdunstete den Aether von dem leinölsauren Bleioxyd in einem offenen Gefäfse, zersetzte das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff, zog die Oelsäure aus dem Schwefelblei mit Aether aus und destillirte den Aether ab, ohne dabei Wasserstoffgas anzuwenden.

Ueber die auf diese Weise erhaltene Säure giebt er nur an, dass sie gelb ist, flüssig, geruchlos und der gewöhnlichen Oelsäure ähnlich. Er berechnet nach seinen Analysen, dass sie zusammengesetzt ist aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	46	78,008	46	76,075
Wasserstoff . .	76	10,705	78	10,715
Sauerstoff . .	5	11,287	6	13,210.

Atomgewicht = 4429,76. Ich habe das berechnete Resultat so mitgetheilt, wie es die Säure seiner Ansicht nach geben muss. Aber sie ist offenbar nicht eine unveränderte Säure, welche er analysirte. Auch fand er $\frac{1}{2}$ Procent Kohlenstoff weniger, als die Rechnung voraussetzt, und aufserdem auch zu wenig Wasserstoff. Offenbar ist der Sauerstoffgehalt darin zu grofs, und das Atomgewicht, welches nur nach den Resul-

taten der Verbrennungsanalysen berechnet wurde, ist nicht durch die Analyse eines leinölsauren Salzes bestätigt worden. Das Studium dieser Säure ist also noch auszuführen übrig geblieben.

Von den leinölsauren Salzen sind keine untersucht worden.

Die Leinölsäure hat eine gröfsere Neigung, Sauerstoff zu absorbiren und sich durch die Luft zu verändern, als die gewöhnliche Oelsäure, und diese Veränderung wird nicht blofs auf die freie Säure ausgeübt, sondern auch auf ihre Verbindung mit Lipyloxyd und auf ihre Salze. Sacc bereitete eine Natronseife aus Leinöl und liefs sie im halb trockenen Zustande dünn ausgebreitet drei Wochen lang liegen. Wenn sie nach dieser Zeit in siedender Kalilauge aufgelöst wurde, so bekam die Lösung eine so dunkelrothe Farbe, dass sie schwarz aussah. Wurde sie mit Kochsalz versetzt, so schied sich margarinsaures Natron ab, während die Producte der Zerstörung der Leinölsäure in der Lösung zurückblieben, gleichwie dieses mit der Natron-Verbindung von der Olansäure stattfindet. Aber Sacc versuchte nicht, nach der Abscheidung des margarinsauren Natrons die veränderte Leinölsäure durch Salzsäure auszufällen. Eine Lösung von leinölsaurem Bleioxyd in Aether bildete, wenn sie auf Holz ausgestrichen wurde, einen Ueberzug, welcher sich bald abschuppte und abfiel.

Mit salpetriger Säure bildet die Leinölsäure kein der Elaidinsäure entsprechendes Verwandlungsproduct.

Ob alle trocknenden Oele diese Leinölsäure enthalten, oder andere ähnliche Säuren, und ob in einerlei Oel die gewöhnliche Oelsäure zusammen mit einer trocknenden Oelsäure vorkommen kann, ist noch unbekannt.

Anacardsäure (*Acidum anacardicum*).

In dem Pericarpium der westindischen Anacardien, den Früchten von *Anacardium occidentale*, ist ein dickes braunes Liquidum enthalten, welches durch seine blasenziehende Eigenschaft ausgezeichnet ist. Dasselbe ist 1847 von Städeler untersucht worden, der darin als wesentlichste Bestandtheile eine fette Säure und einen liquiden, ölartigen Körper entdeckte. Erstere, die in vorwaltender Menge und in freiem Zustande vorhanden ist, nannte er Anacardsäure, letzte-

ren, der etwa 10 Proc. im Gemische ausmacht, Cardol. Das Cardol ist der wirksame Bestandtheil. Die braunrothe Farbe des Gemisches rührt von Oxydationsproducten des Cardols her.

Um die Anacardsäure darzustellen, befreit man die Früchte von den Kernen und zieht die zerquetschten Fruchthüllen mit Aether aus, welcher sowohl die Säure wie das Cardol leicht aufnimmt. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand wiederholt mit warmem Wasser gewaschen, um gleichzeitig mit ausgezogene Gerbsäure zu entfernen, und in der 15 — 20fachen Menge Alkohols gelöst. Die Lösung röthet stark das Lackmuspapier. Man digerirt sie mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat, wovon die Säure, zugleich mit einem Zersetzungsproducte des Cardols, welches ebenfalls saure Eigenschaften besitzt, aufgenommen wird, während die Flüssigkeit die Reaction auf Lackmus verliert und das Cardol in Lösung behält. Man trennt beide durch Filtration und wäscht die Bleiverbindung mit starkem Alkohol, bis die ablaufenden Tropfen in Wasser keine Trübung mehr verursachen. Das Bleisalz wird mit Wasser zu einer Milch angerührt, mit Ammoniumsulfhydrat zerlegt und die Lösung von anacardsaurem Ammoniumoxyd nach dem Absetzen vom Schwefelblei abgegossen. Man wäscht letzteres noch einigemale mit wenigem Wasser aus und zersetzt die vereinigten Lösungen durch verdünnte Schwefelsäure, worauf sich die Anacardsäure in weichen zusammenhängenden Massen abscheidet, welche nach einiger Zeit in der Kälte erstarren. Sie werden durch Decantation wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst, wobei eingemengter Schwefel und Schwefelblei zurückbleiben.

Die mäfsig concentrirte, noch gefärbte Lösung wird mit Wasser vermischt, bis sich eine geringe bleibende Trübung zeigt, darauf bis zum Kochen erhitzt und tropfenweise mit basisch essigsaurem Bleioxyd vermischt, bis sich der färbende Körper, zugleich mit einer nicht unbedeutenden Menge von Anacardsäure in Gestalt dunkeler, öliger Tropfen absetzt. Nach etwa 12 Stunden ist die Flüssigkeit klar und fast farblos; sie wird abgegossen und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, welcher eine fast schwarze Masse zurücklässt. Der alkoholische Auszug ist roth gefärbt, er wird mit Wasser bis zur Trübung vermischt und bei Siedhitze, wie früher, mit basisch essigsaurem Bleioxyd behandelt, wobei sich von Neuem dunkele Harztropfen

absetzen. Die geklärte Flüssigkeit wird mit der früheren vermischt, und wenn es die Mühe zu lohnen scheint, der Rückstand auf dieselbe Weise behandelt.

Um die letzten Spuren der Färbung zu entfernen, kocht man die Flüssigkeit kurze Zeit mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt, worauf sich nach etwa 12 Stunden auf dem Baryt eine braune Decke ablagert, und die Lösung der Anacardsäure vollkommen wasserhell wird. — Vor der Behandlung mit basisch essigsaurem Bleioxyd äufsert der kohlensaure Baryt diese entfärbende Eigenschaft nicht; das Gemisch der Säure mit dem Cardol kann anhaltend damit gekocht werden, ohne dass selbst nach längerer Zeit die Intensität der Färbung abnimmt.

Die klare Lösung der Anacardsäure wird mit starkem Alkohol vermischt und im Sieden mit neutralem essigsauren Bleioxyd, welches in Alkohol gelöst ist, gefällt. Der vorherige Zusatz von Alkohol ist erforderlich, um das flockige Niederfallen des Bleisalzes, was das Auswaschen erschweren würde, zu verhindern. Man erhält auf diese Weise einen weifsen pulverigen Niederschlag von anacardsaurem Bleioxyd, welcher nach dem Auswaschen in Alkohol suspendirt und mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt wird, worauf sich nach dem Abdestilliren des Alkohols und Vermischen mit Wasser, die Anacardsäure öläknlich abscheidet, und sobald die letzten Antheile des Alkohols freiwillig verdunstet sind, in der Kälte krystallinisch erstarrt. Die durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure krystallisirt schwieriger als die mit Schwefelsäure dargestellte, und aufserdem haftet an ihr ein eigenthümlicher unangenehmer Geruch, welcher selbst in einige Salze mit übergeht, weshalb die Abscheidung durch Schwefelsäure den Vorzug verdient.

Die Anacardsäure bildet eine weifse krystallinische Masse, welche bei 26° C. schmilzt und erst nach einiger Zeit in den krystallinischen Zustand zurückkehrt. Sie ist geruchlos und hat einen schwach aromatischen, später brennenden Geschmack. Sie erträgt eine Erhitzung von 150° C., ohne condensirbare Producte zu geben, aber schon bei 100° entwickelt sie einen eigenthümlichen Geruch, ohne dabei eine wesentliche Gewichtsveränderung zu erleiden. Ueber 200° erhitzt, wird sie unter Bildung eines ziemlich leichtflüssigen, farblosen öligen Products zersetzt, welches nicht näher untersucht wurde. Sie brennt

mit heller, rufsender Flamme und erzeugt auf Papier Fettflecke. Sie ist schwerer als Wasser. Von Aether und Alkohol wird sie leicht gelöst und die Lösungen röthen stark das Lackmuspapier.

Die Anacardsäure besteht aus:

	Wasserfrei		Wasserhaltig	
	Atome	Procente	Atome	Procente
Kohlenstoff . .	44	79,08	44	75,04
Wasserstoff . .	60	8,96	64	9,07
Sauerstoff . . .	5	11,96	7	15,89.

Atomgewicht: 4179,68 = $C^{44}H^{60}O^{5}$ = $\overline{A}na$. Die krystallisirte Säure ist: $\dot{H}^2 + C^{44}H^{60}O^{5}$ und ihr Atomgewicht 4404,64.

Anacardsaure Salze. Die Anacardsäure bildet mit Basen theils krystallinische, theils amorphe Salze; die neutralen enthalten 2 At. Basis, die sauren 1 At., aber zugleich 1 At. Wasser, wie bei den talgsauren.

Anacardsaures Kali. Das *neutrale*, $\dot{K}^2\overline{A}na$, wird erhalten durch Eintragen von Anacardsäure in eine nicht zu starke Kalilauge, so lange erstere noch ohne Trübung gelöst wird. Durch Einleiten von Kohlensäure wird die Hälfte des Kali's in kohlensaures Salz verwandelt und es scheidet sich das saure Salz $= \dot{K}^2\overline{A}na + \dot{H}^2\overline{A}na$ in zarten weifsen Flocken ab. Um es vom beigemengten kohlensauren Kali zu trennen, wird die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunstet und aus dem Rückstande das anacardsaure Salz durch Aether ausgezogen. Es bildet eine weifse amorphe Masse, welche an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht und sich leicht in reinem Wasser und Alkohol löst.

Anacardsaures Ammoniumoxyd wird erhalten durch Auflösen der Säure in Ammoniak, wodurch ein dickflüssiges Liquidum entsteht. Im luftleeren Raume ausgetrocknet, verliert das Salz Ammoniak und bildet eine seifenartige, nicht krystallinische Masse, welche mit Wasser eine schleimartige, trübe Flüssigkeit giebt; durch Zusatz weniger Tropfen Ammoniak wird diese wieder klar.

Anacardsaure Kalkerde, $\dot{C}a^2\overline{A}na + 2\dot{H}$, entsteht, wenn eine Lösung der Anacardsäure in Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Chlorcalcium vermischt und durch Ammoniak gefällt wird; sie bildet einen weifsen gelatinösen, unter Umständen auch körnigen Niederschlag.

Anacardsaure Baryterde, $\dot{B}a^2\overline{A}na$, durch doppelte Zersetzung von Chlorbarium mit anacardsaurem Ammoniumoxyd bereitet,

bildet einen weifsen, während des Trocknens sich bräunenden Niederschlag.

Anacardsaures Eisenoxyd. Vermischt man Eisenchlorid mit einer hinreichenden Menge von Anacardsäure, beide in alkoholischer Lösung, und fügt tropfenweise Ammoniak hinzu, so bildet sich ein dunkelbrauner harziger Absatz, welcher unlöslich in Wasser und Alkohol, aber löslich in Aether ist. Nach dem Trocknen lässt er sich leicht zerreiben. Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $\overset{\cdots}{\bar{F}}e^{2}\overline{A}na^{3} + \overset{\cdots}{\bar{F}}e\dot{H}^{3} + 6\dot{H}$. Fügt man dem Gemenge von Anacardsäure und Eisenchlorid das Ammoniak nicht allmälig, sondern sogleich in der Menge zu, dass die Säure dadurch neutralisirt wird, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag, der das neutrale Salz zu sein scheint. Durch Zusatz von mehr Ammoniak, als zur Neutralisation der Säure erforderlich ist, wird diesem Salze ein Theil der Säure entzogen, und bei hinreichender Menge von freiem Ammoniak scheint ein Salz mit 4 At. Eisenoxyd zu entstehen.

Anacardsaures Eisenoxydul. Eine Lösung von anacardsaurem Ammoniumoxyd bringt in einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul einen weifsen Niederschlag hervor, welcher an der Luft bald dunkeler wird.

Anacardsaures Kobalt- und *Nickeloxyd* werden durch doppelte Zersetzung der Chlorüre mit dem Ammoniumsalze dargestellt. Das erstere bildet einen flockigen violetten, das letztere einen weifsen Niederschlag.

Anacardsaures Bleioxyd, $\dot{P}b^{2}\overline{A}na$, wird als weifser, schwerer, körniger Niederschlag erhalten, wenn eine siedende Lösung der Anacardsäure mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd in Alkohol gefällt wird. Unter dem Mikroskope findet man ihn aus concentrisch strahligen Kügelchen bestehend, welche beim Zerdrücken in regelmäfsig gebildete, fächerförmige Stücke zerfallen. Dieses Salz erhält man ebenfalls durch Behandeln des folgenden mit Aether oder siedendem Alkohol. dann aber weniger krystallinisch.

Anacardsaures Bleioxyd mit acetylsaurem Bleioxyd, $\dot{P}b\overline{A}c + \dot{P}b\overline{A}na + \dot{H}$. Dieses Doppelsalz erhält man durch Fällen einer Lösung von Anacardsäure in schwachem Spiritus, mit neutralem acetylsauren Bleioxyd, wodurch es sich als weifse harzige Masse abscheidet. Man löst es bei gelinder Erwärmung in starkem, Essigsäure haltigem Alkohol, und bringt die Lösung

an einen kalten Ort, worauf es in kugelförmigen, oft wallnussgrofsen Gruppirungen von strahlig vereinigten Blättern anschiefst, ähnlich dem Cholesterin. Sie sind vollkommen farblos, talkartig anzufühlen, haben Perlmutterglanz und verändern sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Beim gelinden Erhitzen entweicht Essigsäure, und das vorhergehende Salz bleibt im geschmolzenen Zustand zurück. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, bei Siedhitze wird es von letzerem in freie Essigsäure und anacardsaures Bleioxyd zerlegt. Durch Aether wird es in acetylsaures und zweifach anacardsaures Bleioxyd zerlegt, und aus der Lösung des letzteren scheidet sich nach einiger Zeit neutrales Salz in undeutlichen Krystallen ab, während die Hälfte der Säure in Lösung bleibt. Dies geschieht sogleich bei Zusatz von Alkohol.

Anacardsaures Silberoxyd. $\dot{A}g^2\overline{A}na + \dot{H}^2\overline{A}na$. In einer concentrirten Lösung von Anacardsäure erzeugt eine neutrale Silberlösung einen weifsen, schweren, pulverigen Niederschlag, welcher bei 200facher Vergröfserung nichts deutlich Krystallinisches zeigt. Er ist löslich in Alkohol, vorzüglich bei Gegenwart einer freien Säure; deshalb entsteht in einer verdünnteren Lösung der Anacardsäure durch salpetersaures Silberoxyd keine Fällung. Durch Zusatz von Ammoniak aber wird ein weifser flockiger Niederschlag erhalten, welcher dieselbe Zusammensetzung wie der erstere hat. Dieser färbt sich durch die Einwirkung des Lichtes nur langsam und unbedeutend, ebenfalls der durch Ammoniak gefällte, wenn sehr wenig Ammoniak zur Fällung angewandt wurde; kommt dieses aber im Ueberschuss hinzu, so wird das Salz schon während des Trocknens und im Dunkeln braun und nach einiger Zeit ganz schwarz. Diese Schwärzung ist durch Oxydation bedingt, was aus der Analyse eines solchen Salzes hervorgeht. Der durch sehr wenig Ammoniak gefällte Niederschlag gab den normalen Silbergehalt.

Verwandlungen. Wird die Anacardsäure lange Zeit mit der Luft in Berührung gelassen, so zerfliest sie und entwickelt einen, ranzigem Fett vollkommen ähnlichen Geruch. Dies geschieht schneller bei der durch Schwefelwasserstoff abgeschiedenen Säure, als bei der, welche mit Schwefelsäure dargestellt wurde. — Das Bleisalz zeigt bei seiner Aufbewahrung denselben Geruch, indem es gleichzeitig seine Farbe in eine schmutzig gelbliche verwandelt.

Durch concentrirte *Schwefelsäure* wird die Anacardsäure mit Leichtigkeit und in Menge gelöst und die Lösung bekommt eine schwach rothe Farbe. Durch Wasser wird sie, jedoch verändert, wieder abgeschieden, und lässt man die Schwefelsäure an der Luft sich mit Feuchtigkeit sättigen, so erhält man eine zähe Harzmasse, welche sich leicht in Ammoniak löst und durch Säuren in käsigen Flocken wieder abgeschieden wird.

Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. verwandelt bei gewöhnlicher Temperatur die Anacardsäure nach einiger Zeit in eine schwammige, hellgelbe Harzmasse von aufserordentlicher Zähigkeit, welche sich in lange atlasglänzende Fäden ausziehen lässt. Die Salpetersäure wird dabei ebenfalls gelb gefärbt. Beim Erhitzen bildet sich unter starker Entwickelung von salpetriger Säure eine gelbe schaumige Masse, welche im Sieden nach und nach gelöst wird, während sich ölige, in der Salpetersäure niedersinkende Tropfen abscheiden, welche bei fortgesetztem Sieden ebenfalls gelöst werden. Wird der syrupförmige Rückstand einige Zeit bei Seite gesetzt, so erstarrt er zu einer breiartigen Masse von Krystallflittern, welche sich im Wesentlichen wie Korksäure verhielten. In der davon abdestillirten Salpetersäure fanden sich flüchtige fette Säuren.

Säuren des Ricinusöls.

Das Oel aus den Samenkernen von Ricinus communis, allgemein Ricinusöl genannt, enthält das Lipyloxyd mit drei fetten Säuren verbunden, welche nicht in anderen bis jetzt untersuchten Oelen vorkommen. Diese Säuren wurden von Bussy und Lecanu entdeckt bei einer Untersuchung des Ricinusöls nach Chevreul's Methode. Eine von diesen Säuren ist fest und repräsentirt die Talgsäure in anderen Oelen, eine zweite die Margarinsäure und eine dritte die Oelsäure.

Wir nennen die erste *Ricinstearinsäure*, die zweite *Ricinsäure* und die dritte *Ricinölsäure*. Diese Säuren sind indessen noch wenig studirt, und erfordern neue Untersuchungen.

Ricinstearinsäure (Acidum ricinostearicum). Diese Säure wurde zuerst von ihren Entdeckern *Acide stearoricinique* genannt, welcher Name dann in den weniger wohl gewählten *Acide margaritique* verändert wurde. Um diese Säure zu bekommen, werden 8 Theile ausgepresstes (nicht ausgekochtes)

Ricinusöl mit 2 Theilen Kalihydrat, in Wasser aufgelöst, verseift, was sehr leicht und rasch stattfindet. Man erhält eine durchsichtige, zähe und bitter schmeckende Seife, die sich vollkommen in Wasser auflöst, mit einem wie grofsen Ueberschuss an Kali sie auch erhalten worden sein mag, wodurch sie sich von gewöhnlichen Seifen unterscheidet. Aber durch Kochsalz lässt sie sich abscheiden, wobei das Kali gegen Natron ausgewechselt wird. Die glycerinhaltige Lösung wird abgegossen, die Seife in Wasser aufgelöst und mit Kochsalz noch ein paar Mal ausgefällt, um sie zu reinigen. Dann löst man sie in Wasser und zersetzt sie mit Salzsäure, wobei die fetten Säuren sich auf der Oberfläche ansammeln und ein rothgelbes Oel bilden, welches einen scharfen Geschmack besitzt, aber geruchlos ist. Dieses Oel wird abgeschieden und eine Zeitlang bei + 15° erhalten, wobei sich die Ricinstearinsäure daraus in Krystallen absetzt, welche jedoch nur in geringer Menge erhalten werden. Die flüssige Säure wird abgeschieden und die Krystalle ausgepresst. Man löst sie dann in 3 bis 4 Theilen Alkohol, woraus die Säure beim Erkalten wieder anschiefst. Bei der freiwilligen Verdunstung der erkalteten Alkohollösung erhält man noch mehr davon.

Die Ricinstearinsäure schiefst in perlmutterglänzenden, zart anzufühlenden Krystallblättern an, welche denen der Margarinsäure ähnlich sind. Sie ist geruch- und geschmacklos, schmilzt erst bei + 130°, und destillirt in einer noch höheren Temperatur gröfstentheils unverändert über. Sie ist unlöslich in Wasser, bedarf von siedendem Alkohol 3 Theile zur Auflösung, aber der gröfste Theil krystallisirt bei + 50° wieder aus. Die Lösung röthet stark Lackmuspapier. Sie wird im Ricinusöl nur in einer so geringen Quantität angetroffen, dass 1000 Thle. Oel nicht mehr als 2 Theile Ricinstearinsäure geben. Sie besteht, nach Bussy's und Lecanu's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	35	70,515
Wasserstoff . . .	64	10,711
Sauerstoff . . .	7	18,774.

Aber diese Atom-Verhältnisse sind nur nach der Uebereinstimmung mit dem procentischen Resultate der Analyse berechnet worden, und wurden nicht durch die Analyse eines ricinstearinsauren Salzes geprüft. Die Säure ist wasser-

haltig, aber ob sie 1 oder 2 Atome Wasser enthält, ist nicht ausgemittelt worden. Nach der Anzahl von Sauerstoffatomen sollte man vermuthen können, dass sie, in Uebereinstimmung mit der Talgsäure, $2\dot{H} + C^{35}H^{60}O^{5}$ sein könnte, aber es ist sehr möglich, dass dies bei einer neuen Prüfung ganz anders gefunden wird.

Ihre *Salze* sind denen der fetten Säuren ähnlich, aber es ist nichts Specielleres darüber ausgemittelt worden, als dass das Talkerdesalz, hervorgebracht durch doppelte Zersetzung, in Wasser unlöslich, aber in Alkohol auflölich ist.

Ricinsäure (Acidum ricinicum) wird erhalten, wenn man die von der Ricinstearinsäure abgeschiedene flüssige Säure bis zu —6° abkühlt, wobei sie erstarrt, ohne vorher etwas mehr als die vorhergehende Säure abgesetzt zu haben. Die erstarrte Masse wird dann durch Pressen von der noch flüssigen Säure befreit und das Pressen zwischen Löschpapier so oft wiederholt, als dieses unter 0° noch Fettflecke davon bekommt. Darauf löst man die ausgepresste Masse in ⅓ ihres Gewichts Aether von + 20° und kühlt die Lösung allmälig unter 0° ab, wobei der gröſste Theil von der Säure auskrystallisirt.

Man kann auch die von der Ricinstearinsäure befreite flüssige Säure destilliren, bis ⅓ davon übergegangen ist. Was in der Retorte zurückbleibt, ist Ricinölsäure, welche jedoch Ricinsäure aufgelöst enthält.

Die Ricinsäure ist eine krystallinische, perlmutterglänzende Masse, die einen äuſserst beiſsenden Geschmack besitzt, der sich nicht sogleich entwickelt, aber lange anhält. Sie schmilzt bei + 22° zu einem klaren farblosen Oel, welches wieder krystallinisch erstarrt. Sie ist unlöslich in Wasser, aber so äuſserst leicht löslich in Alkohol, dass bei + 12° ein Theil Alkohol 3 Theile Ricinsäure auflöst, wovon bei 0° ein Theil wieder auskrystallisirt. Die Lösung röthet Lackmuspapier. In Aether löst sie sich eben so leicht auf, und der gröſste Theil setzt sich bei 0° wieder daraus ab. Sie ist wasserhaltig. Ihre Zusammensetzung wurde von Bussy und Lecanu bestimmt, und entspricht den folgenden Atom-Verhältnissen:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	35	73,469
Wasserstoff . .	56	9,765
Sauerstoff . . .	6	16,766.

Aber diese Atomzahlen sind nur nach dem procentischen Resultate der Analyse berechnet und nicht durch die Analyse eines ricinsauren Salzes bestätigt worden. Das Resultat, welches daraus gezogen werden könnte, ist, dass sie $\dot{H} + C^{35} H^{54} O^{5}$ wäre. Aber diese Analysen, angestellt vor mehr als 20 Jahren, dürften, wenn sie nach den verbesserten Methoden, welche wir jetzt für genauere Bestimmungen haben, wiederholt werden, veränderte Atomverhältnisse ergeben.

Die *ricinsauren Salze* sind denen der fetten Säuren im Allgemeinen ähnlich. Die mit alkalischer Basis sind in Wasser auflöslich, die übrigen sind darin unlöslich, aber sehr leicht auflöslich in Alkohol.

Ricinsaure Talkerde schiefst aus einer Lösung in Alkohol bei freiwilliger Verdunstung in weifsen, glänzenden Nadeln an. Die Lösung reagirt alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier.

Ricinsaures Bleioxyd zeigt in seiner Lösung in Alkohol ebenfalls eine alkalische Reaction auf Lackmuspapier.

Ricinölsäure (Acidum ricinolicum) wurde von Bussy und Lecanu *Acide elaïodique* genannt. Sie wird von der, nach der Abscheidung der beiden vorhergehenden Säuren übrig bleibenden, flüssigen öläbnlichen Säure ausgemacht. Wenn man davon den gröfsten Theil der Ricinsäure durch Destillation abgeschieden hat, so scheidet man den zurückgebliebenen Rest dieser Säure durch Abkühlen unter 0° daraus ab. Die erstarrte Masse wird auf abgekühltes Löschpapier gelegt, welches das Flüssige einsaugt, und erneuert wird, wenn es damit durchtränkt ist. Das oberste Blatt, worauf die Ricinsäure liegt, wird abgenommen und das übrige getränkte Papier entweder mit Alkohol ausgezogen oder mit Wasser gekocht, wobei sich dann die Oelsäure auf der Oberfläche des Wassers ansammelt. Die Alkohollösung wird verdunstet, bis nur noch die Säure übrig ist.

Sie ist ein gelbes ölähnliches Liquidum, schmeckt scharf, röthet Lackmuspapier, und erstarrt bei einer gewissen gröfseren Anzahl von Graden unter 0° krystallinisch. Sie ist unlöslich in Wasser, lässt sich aber nach allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether vermischen. Sie ist eine wasserhaltige Säure und diese wurde von L. Svanberg und Kolmodin analysirt. Die für die Analyse angewandte Säure hatte in einer Temperatur von + 3° bis + 5° gestanden, um alle Ricinsäure

abzusetzen, von der sie dann in derselben Temperatur abfiltrirt wurde. Sie wurde dann nicht völlig mit kaustischem Ammoniak gesättigt und die Lösung von dem unaufgelösten Theil abfiltrirt. Die durchgegangene Lösung wurde mit Chlorbarium gefällt, mit Wasser wohl ausgewaschen, in siedendem Alkohol aufgelöst und daraus anschiefsen gelassen. Das Salz wurde fünfmal umkrystallisirt, ohne dass es bei den letzten drei Auskrystallisirungen seine Zusammensetzung veränderte, so dass es also als rein angesehen werden konnte. Dieses Barytsalz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	58,776	36	59,161
Wasserstoff . . .	8,964	66	9,009
Sauerstoff . . .	11,480	5	10,937
Baryterde . . .	20,780	1	20,893.

Daraus folgt für die wasserfreie Säure die Zusammensetzung:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	74,193	36	74,784
Wasserstoff . . .	11,418	66	11,389
Sauerstoff . . .	14,389	5	13,827.

Atomgewicht = 3616,20.

Ihre *Salze* mit Alkalien sind in Wasser löslich und die übrigen darin unlöslich, aber sie lösen sich in Alkohol auf, das Barytsalz besser als das Kalksalz, und das letztere wiederum mehr als das Bleisalz, welches in kaltem und warmem Alkohol fast gleich löslich ist.

Ricinelaidinsäure (Acidum ricinelaidicum). Eine von den Säuren des Ricinusöls, wahrscheinlich die Ricinölsäure, hat die Eigenschaft, durch salpetrige Säure und durch schweflige Säure zu einer eigenthümlichen krystallisirenden Säure umgesetzt zu werden, welche von Boudet entdeckt wurde, der sie *Palminsäure* nannte, ein Name, welcher zu verwirrend ist, als dass er beibehalten werden könnte.

Die Versuche wurden von Boudet nicht mit den abgeschiedenen Säuren angestellt, sondern mit Ricinusöl, worin sich dann auf ganz ähnliche Weise, wie ich bei der Elaidinsäure angeführt habe, ein krystallisirendes Fett bildete, welches er *Palmin* nannte, welches aber den Namen *Ricinelaidin* erhalten muss.

Dieses Fett wird mit Kali verseift, die Seife nach den im Vorhergehenden schon oft wiederholten Vorschriften behandelt und zuletzt die Säure daraus durch Salzsäure abgeschieden, indem man damit eine siedende Lösung von der Seife vermischt. Die Säure wird nach dem Erstarren gut abgewaschen und zwischen Löschpapier ausgepresst, um darin vorhandene flüssige Säuren zu entfernen. Darauf löst man sie in Alkohol und lässt sie durch freiwillige Verdunstung daraus wieder anschiefsen.

Die Ricinelaidinsäure bildet, nach Boudet, strahlig zusammengewachsene Nadeln, hat einen eigenthümlichen nicht unangenehmen Geruch, der vorzüglich an der geschmolzenen Säure erkennbar ist, und hat ihren Erstarrungspunkt bei + 50°. Sie wird bei der trockenen Destillation dem gröfsten Theil nach zersetzt und giebt dabei viel von einem flüchtigen Oele, so dass kaum $^1/_{10}$ von der Säure unverändert übergeht. Sie kann mit Alkali aus dem Destillate ausgezogen werden. Mit wasserfreiem Alkohol und Aether lässt sie sich nach allen Verhältnissen vermischen. Vier Theile wasserhaltiger Alkohol von 0,916 specif. Gewicht lösen bei + 50° einen Theil von der Säure auf und noch mehr im Sieden. Die Lösung röthet Lackmuspapier. Beim Verdunsten schiefst daraus die Säure in regelmäfsigen Nadeln an, aber ein anderer Theil sammelt sich auf der Oberfläche in flüssigen Tropfen, welche eine Verbindung von Alkohol mit der Säure sind, woraus der Alkohol allmälig verdunstet, indem die Tropfen krystallisiren. Dies geschieht insbesondere reichlich, wenn man eine in der Wärme gesättigte Lösung der Säure in Alkohol erkalten lässt.

Die Ricinelaidinsäure ist nachher von Playfair studirt worden. Er bereitete sie aus den abgeschiedenen fetten Säuren aus Ricinusöl dadurch, dass er sie nach dem Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure, die vorher mit salpetriger Säure gesättigt worden war, behandelte. Sie erstarrten zuletzt zu einer gelblichen Masse, die dem Bienenwachs ähnlich aussah. Sie wurde durch wiederholte Umkrystallisirungen aus Weingeist gereinigt, wobei der nicht erstarrte Theil von den Säuren des Ricinusöls in der Auflösung zurückblieb. Sie färbten sich roth beim Sättigen mit Alkali, ganz so wie dies mit der aus roher Oelsäure bereiteten Elaidinsäure geschieht. Die Ricinelaidinsäure setzte sich wasserfrei als eine krystallisirte Masse ab, deren Schmelzpunkt

zwischen + 44°,5 und 45°,5 lag. Beim Erkalten erstarrte sie zu sternförmig gruppirten Krystallen.

Wurde dagegen die Säure aus dem, vorher mit salpetriger Säure aus dem Oel bereiteten Ricinelaidin dargestellt, nachdem dieses durch Absetzen aus Alkohol wohl von unverändertem Oel gereinigt worden war, so wurde die wasserhaltige Säure erhalten, welche bei + 44°,16 erstarrte.

Die Zusammensetzung und das Atomgewicht der Säure wurden durch Analysen sowohl der wasserfreien als auch der wasserhaltigen, sowie durch die Analyse des Silbersalzes und der Aethyloxyd-Verbindung bestimmt. Sie besteht aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	34	73,958	34	71,625
Wasserstoff . .	64	11,564	66	11,549
Sauerstoff . . .	5	14,478	6	16,826.

Atomgewicht = 3453,24. Das Atomgewicht der wasserhaltigen Säure ist 3565,92, und sie enthält 1 Atom oder 3,154 Procent Wasser. Wiewohl diese Zahlen nicht mit der Analyse der Ricinölsäure von Svanberg und Kalmodin übereinstimmen, von der sie sich um 1 Atom Kohlenstoff weniger unterscheiden, so ist es doch offenbar, dass diese Säuren isomerisch sein müssen, gleich wie Elaidinsäure und Oelsäure, und dass auf der einen oder der anderen Seite ein Irrthum im Kohlenstoffgehalt begangen worden sein muss *).

Ricinelaidinsaure Salze mit alkalischer Basis sind in Wasser auflöslich, die übrigen darin unauflöslich. Die ersteren reagiren alkalisch und krystallisiren nicht. Die Säure giebt mit Alkalien zweifach-saure Salze, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol auflösen, woraus sie dann krystallisiren. Die durch doppelte Zersetzung hervorgebrachten Salze von *Kalkerde*, *Talk-*

*) Die Vergleichung zwischen Playfair's Analyse des ricinelaidinsauren Baryts und Svanberg's und Kalmodin's Analyse des ricinölsauren Baryts fällt, wenn Playfair's Resultat nach C = 75,12 und H = 12,48 berechnet wird, auf folgende Weise aus:

	Sv. und K.	P.
Kohlenstoff . .	58,736	58,103
Wasserstoff . .	8,964	9,087
Sauerstoff . . .	12,480	11,360
Baryt	20,780	21,450.

erde, *Bleioxyd* und *Kupferoxyd* sind in Alkohol löslich, und sie schiefsen daraus besser durch freiwillige Verdunstung als durch Erkalten an. Das *Talkerdesalz* schmilzt unter + 100°, löst sich leicht in warmem Alkohol und reagirt alkalisch. Das *Kupferoxydsalz* ist grün. Kocht man es lange in der Alkohollösung, so schlägt sich ein basisches Salz daraus nieder. Das *Silberoxydsalz* ist unlöslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol und Aether, aber es löst sich in Ammoniak auf.

Säuren des Behenöls.

In dem Oel der Frucht von Guilandina Moringa L. *), Nuces Behen genannt, fand Mulder aufser Margarinsäure und Oelsäure zwei feste Säuren, wovon er die eine *Behensäure* genannt hat, während die andere, welche in zu geringer Menge erhalten wurde, um genauer untersucht werden zu können, nicht benannt worden ist. Die *Behensäure* (Acidum behenicum) ist unter Mulder's Leitung von Völcker untersucht worden. Sie wird nebst den übrigen Säuren auf die gewöhnliche Weise durch Verseifung des Oels mit Kali und durch Abscheidung der Säuren durch Salzsäure erhalten. Die Oelsäure, welche ganz dieselbe ist wie im Baumöl, wird bei einer Temperatur unter + 15° ausgepresst, mit Beachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmaafsregeln, um sie möglichst vollkommen zu entfernen. Man erhält 17 Proc. vom Gewicht des Oels an festen Säuren. Löst man diese in gewöhnlichem Spiritus vini, so bleibt die unbenannte Säure ungelöst zurück, worauf sie durch Umkrystallisirungen aus siedendem starken Alkohol gereinigt werden kann. Sie schmilzt bei + 83°, enthält 81,63 Procent Kohlenstoff, 13,86 Wasserstoff und 4,51 Sauerstoff, was sich der Zusammensetzung der Wachsarten nähert.

Die im Weingeist gelöste Säure wird durch Verdunsten desselben abgeschieden und darauf in siedendem starken Alkohol aufgelöst. Ein Theil davon schiefst schon vor dem Erkalten des Alkohols an, und dieser wird besonders gesammelt. Ein anderer Theil schiefst an, nachdem eine gewisse Portion Alkohol verdunstet worden ist, und ein dritter Theil wird durch noch weitere Verdunstung des Alkohols erhalten. Der mittlere

*) Moringa oleifera Lam.

Theil davon ist ein Gemenge, welches mit Alkohol auf dieselbe Weise behandelt wird. Wenn die auf diese Weise erhaltenen ersten und letzten Portionen, jede für sich, auf dieselbe Weise mehrere Male behandelt werden, so glückt es sie zu trennen, und man hat eine Säure erhalten, welche zwischen + 59° und + 60° schmilzt, diese ist Margarinsäure, und eine andere, welche erst bei + 76° schmilzt, aber zwischen + 70 und + 72° erstarrt, und diese ist die Behensäure.

Sie hat im Ansehen grofse Aehnlichkeit mit der Talgsäure. Nach dem Schmelzen erstarrt sie zu glänzenden, weifsen, nadelförmigen Krystallen, welche so hart sind, dass sie sich mit Leichtigkeit zu Pulver zerreiben lassen. Ihre übrigen Eigenschaften sind nicht angegeben worden.

Sie wurde sowohl in freier Form als auch in Verbindung mit Baryterde und mit Aethyloxyd analysirt, und zusammengesetzt gefunden aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	42	79,538	42	77,345
Wasserstoff . .	82	12,899	84	12,850
Sauerstoff	3	7,563	4	9,805.

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist 3966,72. $C^{42}H^{82}O^{3} = \overline{B}hn$. Die wasserhaltige Säure ist $= \dot{H} + \overline{B}hn$, ihr Atomgewicht 4079,20 und ihr Wassergehalt 2,76 Procent.

Behensaure Salze sind den Salzen der fetten Säuren im Allgemeinen ähnlich. Die mit alkalischer Basis sind in Wasser und in Alkohol löslich. Die mit Erden und Metalloxyden werden durch doppelte Zersetzung ausgefällt. Die Auflösung des Natronsalzes in siedendem starken Alkohol gelatinirt beim Erkalten, und das Salz nimmt dann in der Flüssigkeit keine Krystallform an. Aus einer verdünnteren Lösung in warmem Alkohol kann man es in Krystallkörnern abgesetzt erhalten.

Aus dem Oel der Früchte von Moringa aptera hat Walter andere fette Säuren erhalten. Nach seiner Angabe enthält dieses Oel, aufser wenig Talgsäure und Margarinsäure, eine andere feste fette Säure, welche er *Acide bénique* genannt hat, so dass wir sie *Bensäure* nennen können, und eine Oelsäure, welche nicht die gewöhnliche ist, und welche er *Acide moringique* nennt, und welche wir *Moringasäure* nennen wollen.

Bensäure (Acidum benicum) wird von der Margarinsäure

durch ihre viel gröfsere Leichtlöslichkeit geschieden. Nachdem sich die Margarinsäure abgesetzt hat, erhält man durch freiwillige Verdunstung des Alkohols die Bensäure in grofsen Warzen angeschossen, welche man in der möglich kleinsten Menge Alkohols wieder auflöst, wobei noch ein Rest von Margarinsäure zurückbleibt.

Die Bensäure ist farblos, geruch- und geschmacklos, röthet Lackmus, schmilzt zwischen + 52° und 53°, ist leicht löslich in kaltem Alkohol, bei dessen Verdunstung sie in Warzen anschiefst. Sie wurde sowohl frei als auch in Verbindung mit Aethyloxyd analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	30	77,296	30	74,425
Wasserstoff . .	58	12,414	60	12,365
Sauerstoff . . .	3	10,290	4	13,210.

Atomgewicht = 2915,52 . $C^{30}H^{58}O^{3} = \overline{B}n$. Die wasserhaltige Säure ist $\dot{H} + \overline{B}n$, ihr Atomgewicht 3028,0, und ihr Wassergehalt beträgt 3,716 Procent.

Moringasäure (Acidum moringicum) wird nach den für die Oelsäure gegebenen Vorschriften erhalten. Sie ist flüssig, schmeckt fettig aber hintennach im Schlunde brennend, röthet Lackmus, hat 0,908 specif. Gewicht bei + 12°,5, ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, in Aether und in Terpenthinöl. Sie krystallisirt bei 0°. Die Analyse der bei + 100° getrockneten Säure und ihrer Aethyloxyd-Verbindung gab folgendes Resultat:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	30	77,964	30	75,044
Wasserstoff . .	54	11,657	56	11,636
Sauerstoff . . .	3	10,379	4	13,320.

Atomgewicht = 2890,56. Das Atomgewicht der wasserhaltigen Säure ist 3003,04, und ihr Wassergehalt beträgt 3,745 Procent.

Es erscheint sonderbar, dass in dem Oel von einerlei Genus so verschiedene Säuren vorkommen, wie die eben angeführten, und es kann wohl in Frage gestellt werden, ob bei Walter's Versuchen die feste und flüssige Säure richtig geschieden worden waren.

Palmstearinsäure *(Acidum palmistearicum)*.

Diese Säure ist in einem butterartigen gelben Oel enthalten, welches im Handeln vorkommt und Palmöl, Oleum palmae, genannt wird, wovon die Säure ihren Namen erhalten hat. Sie wurde zuerst von Zier als eine eigenthümliche Säure beobachtet, was aber erst von Fremy vollständig bestätigt wurde, welcher sie Acide palmitique nannte.

Um diese Säure zu erhalten, wird das Palmöl mit Kali verseift und die Seife nach den bereits angegebenen allgemeinen Vorschriften gereinigt, bis man sie farblos erhalten hat, worauf man die Säure auf gewöhnliche Weise daraus abscheidet und mit heifsem Wasser wohl auswäscht. Sie wird dann in siedendem Alkohol aufgelöst und daraus durch Erkalten anschiefsen gelassen, was darauf noch so oft wiederholt wird, bis die Säure ihren Schmelzpunkt bei + 60° hat, worüber hinaus er sich dann nicht mehr durch wiederholte Umkrystallisirungen erhöht.

Die mit Salzsäure abgeschiedene Säure ist ein Gemenge von gewöhnlicher Oelsäure und Palmstearinsäure. Unterwirft man sie der trockenen Destillation, so wird die Oelsäure zerstört, während die Palmstearinsäure unverändert übergeht. Das Destillat wird mit vielem Wasser gekocht, theils um die Brenzölsäure aufzulösen und theils um Caprinsäure, Capransäure und das flüchtige Oel, welche sich gebildet haben, zu verflüchtigen. Die ausgekochte Palmstearinsäure wird darauf durch Krystallisation aus Alkohol auf die angeführte Weise gereinigt.

Man kann die Palmstearinsäure auch auf die Weise erhalten, dass man das Palmöl in concentrirter Schwefelsäure auflöst und diese Lösung unter eine Glocke neben ein Gefäfs mit Wasser stellt. Die Schwefelsäure verdünnt sich dann langsam durch die Feuchtigkeit, während die Palmstearinsäure daraus anschiefst.

Die Palmstearinsäure krystallisirt in Blättern, welche denen der Margarinsäure so ähnlich aussehen, dass sie sich schwierig davon unterscheiden lassen. Sie besitzt auch denselben Schmelzpunkt, aber wenn die Palmstearinsäure in einer Temperatur von + 250° geschmolzen wird, so hat sie eine solche Veränderung erlitten, dass sie nun aus einer Lösung in sie-

dendem Alkohol in Körnern und nicht mehr in Schuppen anschiefst. Sie hat jedoch dabei ihre Zusammensetzung verändert und andere Eigenschaften erhalten. Erhitzt man sie in einem Destillationsgefäfs, worin sie nicht vom Luftwechsel berührt wird, so lässt sie sich überdestilliren, wobei nur ein Theil davon zerstört wird. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in siedendem, und am leichtesten löslich in Aether.

Sie besteht, nach Fremy's und Stenhouse's übereinstimmenden Analysen, aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	32	77,776	32	75,045
Wasserstoff . .	62	12,517	64	12,467
Sauerstoff . . .	3	9,707	4	12,488.

Atomgewicht = 3090,72 . $C^{32}H^{62}O^{3} = \overline{\text{Plst}}$. Die wasserhaltige Säure ist = $\dot{H} + \overline{\text{Plst}}$, sie hat 3263,18 Atomgewicht und ihr Wassergehalt beträgt 3,512 Procent.

Die *palmstearinsauren Salze* sind so gut wie nicht untersucht worden. Nur die mit alkalischer Basis sind in Wasser auflöslich. Das *Silbersalz*, dessen Analyse zur Bestimmung des Atomgewichts der Säure diente, ist ein weifser voluminöser Niederschlag, welcher wasserfrei und nach dem völligen Trocknen im Lichte unveränderlich ist.

Verwandlungen der Palmstearinsäure. 1. durch *Chlor*. Sie sind von Fremy studirt worden. Das Chlorgas wirkt nicht auf die feste Säure ein, aber wird es bei + 100° in die geschmolzene Säure eingeleitet, so absorbirt diese dasselbe unter Entwickelung von Salzsäuregas. Dadurch verliert die Säure das Vermögen, beim Erkalten zu erstarren. Der Austausch geht nicht weiter als bis zu 4 Aequivalenten Wasserstoff, welche durch Chlor ersetzt werden. Fremy giebt an, dass man sie am besten auf diesem Punkte erhält, wenn die Säure in Wasser geschmolzen und dann das Chlorgas hineingeleitet wird. Das Product ist zähe und dickflüssig. Setzt man sie dann bei + 100° im unmittelbaren Sonnenschein der Einwirkung von Chlorgas aus, so geht die Verwandlung noch weiter, wobei die Säure an Festigkeit zunimmt, so dass sie zuletzt harzartig wird. Nachdem sie auf diese Weise 14 Tage lang täglich im Sonnenschein dem Einfluss des Chlorgases ausgesetzt gewesen war,

fand Fremy in dem Product 60 Proc. Chlor, ohne dass jedoch aller Wasserstoff ausgewechselt worden war.

Das ohne Mitwirkung des Sonnenscheins hervorgebrachte Product fand Fremy aus $C^{32}H^{54}Cl^{8}O^{3} + \dot{H}$ zusammengesetzt. Aber bei der Analyse wurden nur 34,2 Proc. Chlor, anstatt 35,6 Proc., gefunden, was wohl ausweist, dass der Versuch ein wenig zu früh unterbrochen worden war.

Fremy giebt über diese Verbindungen an, dass sie noch die Natur einer fetten Säure haben und dass sie, allem Anschein nach, dieselbe Quantität Basis sättigen, wie die Palmstearinsäure, woraus sie entstanden sind. Aber sie haben eine gröfsere Neigung, als die unveränderte Säure, Salze mit Ueberschuss an Säure zu bilden.

Er hat überhaupt gefunden, dass alle fetten Säuren eine ähnliche Eigenschaft haben, Wasserstoff gegen Chlor auszutauschen und dabei ihre Eigenschaften als fette Säuren beizubehalten.

2. Durch *Erhitzen bis zwischen* + 250 *und* + 300°, unter Zutritt der Luft oxydiren sich 1 At. Kohlenstoff und 2 At Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser, wodurch eine andere Säure gebildet wird, welche Fremy als isomerisch mit der Palmstearinsäure betrachtete, von der aber Schwarz gezeigt hat, dass sie eine andere Säure ist, von ihm Palmitansäure genannt.

Die *Palmitansäure* kommt auch im Handel vor und wird aus dem Palmöl erzeugt, wenn man es nach vorherigem Bleichen und Verseifen zu einer Art von Stearinlichtern anwendet, welche aus dieser Säure bestehen, und worin sie von Schwarz zuerst entdeckt wurde. Sie wird durch wiederholte Umkrystallisirungen aus Alkohol gereinigt und kann durch ihre körnige und matte Krystallisation und durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt von der Palmstearinsäure unterschieden werden.

Sie besitzt folgende Eigenschaften: Sie schiefst aus Alkohol als eine rein weifse, matte, körnige Masse an, ist geruch- und geschmacklos und röthet feuchtes Lackmuspapier. Ihr Erstarrungspunkt ist + 51°, und sie erstarrt zu einer amorphen, trüben, auf der Oberfläche wellenförmigen Masse, welche im Bruche etwas Faseriges zeigt. Sie lässt sich dem gröfsten Theile nach unverändert überdestilliren, und ist alsdann leicht durch

Alkohol von einer Einmengung von Zersetzungsproducten zu reinigen. In warmem Alkohol ist sie viel löslicher als in kaltem, so wie sie sich auch in Aether löst.

Sie besteht, nach Schwarz's zahlreichen und übereinstimmenden Analysen, wobei das Atomgewicht aus der Analyse der Aethyloxyd-Verbindung abgeleitet wurde, aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	31	77,543	31	74,744
Wasserstoff . .	60	12,467	62	12,417
Sauerstoff . .	3	9,990	4	12,839.

Atomgewicht = 3003,12. $C^{31}H^{60}O^{3}$ = $\overline{Plt}$. Das Atomgewicht der wasserhaltigen Säure ist 3115,60, und diese enthält 1 At. oder 3,62 Proc. Wasser.

Ihre Salze mit alkalischer Basis sind in Wasser auflöslich, aber sie werden gewöhnlich gelatinös und trocknen zu amorphen Massen ein, worin sich selten Merkmale von Krystallisation zeigen. Mit Erden und Metalloxyden giebt sie in Wasser, und fast auch in Alkohol, unlösliche Salze. Sie hat grofse Neigung saure Salze zu bilden, so dass man selten ein ausgefälltes unlösliches Salz richtig neutral erhalten kann. Sie sind im Uebrigen nicht näher studirt worden.

Durch Salpetersäure wird sie sehr schwierig zersetzt, wobei sie die gewöhnlichen Producte der fetten Säuren giebt. Aber was ungelöst übrig bleibt, selbst nach einem mehrtägigen Kochen mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gew., ist noch unveränderte Palmitansäure.

Cocosstearinsäure (*Acidum cocostearicum*).

Das butterähnliche Oel, welches aus den gewöhnlichen Cocosnüssen gewonnen wird, enthält eine eigenthümliche feste fette Säure, welche zuerst von Brandes dargestellt wurde, der sie *Cocinsäure* nannte.

Die fette Säure, abgeschieden durch Salzsäure aus der auf die gewöhnliche Weise bereiteten Seife dieses Oels, wobei jedoch zur Ausfällung derselben mehr Kochsalz erfordert wird, als bei anderen Seifen gewöhnlich ist, besteht aus Cocosstearinsäure und Oelsäure. Durch starke Abkühlung setzt sich die erstere daraus ab, worauf man daraus die Oelsäure auspresst.

Sie wird dann in Alkohol aufgelöst und daraus krystallisirt, was man so oft wiederholt, bis sie den scharfen Geruch verloren hat, welchen die Oelsäure hat, und bis ihr Schmelzpunkt + 35° ist. Dann ist sie rein.

Die Cocostalgsäure krystallisirt beim Erkalten ihrer Auflösung in wasserhaltigem Alkohol in Nadeln, aber beim freiwilligen Verdunsten ihrer Lösung in wasserfreiem Alkohol in Körnern. Sie ist farblos, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei + 35° und erstarrt amorph, talgähnlich. Ihr Siedepunkt ist, nach Brandes, bei + 230°, und sie kann in kleineren Portionen unverändert überdestillirt werden. Sie kann auch, nach Brandes, in kleineren Portionen aus einer Salzlösung mit den Wasserdämpfen überdestillirt werden, um so besser, je höher der Siedepunkt über dem des Wassers ist. Sie löst sich nicht in Wasser, aber wasserfreier Alkohol löst bei + 10° bedeutend mehr als ein gleiches Gewicht von der Säure auf. Bei — 3° löst 1 Thl. wasserfreier Alkohol $1\frac{1}{3}$ Thl. von der Säure auf. Alkohol von 75 Proc. löst ebenfalls sehr viel davon auf. Die Lösung röthet Lackmuspapier. Von Aether wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst, aber sie bleibt nach der Verdunstung des Aethers amorph zurück.

Die Zusammensetzung der Cocosstearinsäure ist von Bromeis bestimmt worden, nach der Analyse sowohl der wasserhaltigen Säure, als auch des Silbersalzes. Sie besteht aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	27	76,459	27	73,349
Wasserstoff . .	52	12,232	54	12,186
Sauerstoff . . .	3	11,309	4	14,465

Atomgewicht = 2652,72. $C^{27}H^{52}O^{3} = \overline{C}ost$. Die wasserhaltige Säure ist $\dot{H} + \overline{C}ost$, ihr Atomgewicht 2765,20 und ihr Wassergehalt 4,068 Proc.

St. Evre, welcher nachher die Zusammensetzung dieser Säure untersuchte, behauptet, dass es Bromeis nicht geglückt sei, seine Säure völlig von Oelsäure zu befreien, von der ein geringer Gehalt die Eigenschaften der Säure nicht verändere, aber wohl bemerkenswerth die Zusammensetzung derselben. Nach zahlreichen Umkrystallisirungen, 6 bis 8mal, bekam er die Säure erst frei von Oelsäure. Nach seinen Analysen besteht sie aus:

		Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
		Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	. .	22	74,621	22	71,014
Wasserstoff	. .	42	11,833	44	11,798
Sauerstoff	. .	3	13,546	4	17,188.

Atomgewicht = 2214,72. $C^{22}H^{42}O^{3}$. Die wasserhaltige Säure, $\dot{H} + \overline{C}ost$, hat 2327,20 Atomgewicht und 4,833 Proc. Wassergehalt.

Die *cocosstearinsauren Salze* sind völlig den Salzen der festen fetten Säuren ähnlich. Die Alkalien geben in Wasser lösliche Salze, welche beim Concentriren gelatinöse Massen bilden, und welche nach dem Eintrocknen amorph sind. Mit den übrigen Basen bildet diese Säure unlösliche Salze. Die löslichen Salze mit alkalischer Basis werden durch Verdünnen mit Wasser zersetzt, so wie auch durch einige Tropfen verdünnter Acetylsäure, in zweifach-saure Salze, welche in Wasser unauflöslich sind, sich aber in Alkohol leicht lösen und daraus krystallisirt erhalten werden können. Diese Lösung in Alkohol fällt aus Erd- und Metallsalzen zweifach-saure Salze, welche darin zu wenig löslich sind, um sich in der Auflösung zu erhalten. Das Silbersalz wird am besten durch doppelte Zersetzung in Alkohollösungen gebildet, und fällt in schneeweifsen Flocken nieder. Es schmilzt bei + 55°, ist wenig löslich in Alkohol, aber leicht in Aether.

Myristearinsäure (*Acidum myristearicum*).

Diese Säure ist in dem butterartigen Oel der Muskatnuss enthalten. Sie ist von Playfair entdeckt und beschrieben worden, welcher sie *Myristinsäure* nannte, nach dem generischen Namen des Baums der Muskatnuss: Myristica. Nach Plefs soll sie auch in dem Fette der Insecten-Gattung Coccus vorkommen.

Sie wird aus dem butterähnlichen Muskatöl auf dieselbe Weise bereitet, wie für die vorhergehenden Säuren angegeben worden ist, und durch Umkrystallisirungen aus Alkohol gereinigt.

Die Myristearinsäure krystallisirt in seideglänzenden Schuppen, ist farblos, geruch- und geschmacklos, schmilzt zwischen + 48° und + 49°, und erstarrt dann zu einer krystallini-

schen, schneeweifsen Masse. Bei der trockenen Destillation wird sie einem Theil nach zersetzt, während ein anderer Theil davon unzerstört übergeht. Sie löst sich nicht in Wasser auf, viel leichter in warmem als in kaltem Alkohol, und diese Lösung röthet Lackmuspapier. Sie ist leicht löslich in warmem Aether, aber der gröfste Theil schiefst beim Erkalten daraus wieder an. Sie besteht, nach Playfair's Analysen der wasserhaltigen Säure und des Silbersalzes, aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	28	76,756	28	73,730
Wasserstoff . .	54	12,296	56	12,249
Sauerstoff . .	3	10,948	4	14,021.

Atomgewicht = 2740,32. $C^{28}H^{54}O^{3} = \overline{M}st$, die wasserhaltige Säure ist $\dot{H} + \overline{M}st$, ihr Atomgewicht = 2852,80, und ihr Wassergehalt = 3,943 Proc. Sie unterscheidet sich von der vorhergehenden Säure um 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff mehr.

Die *myristearinsauren Salze* sind denen der festen fetten Säuren im Allgemeinen ähnlich, aber die Salze mit alkalischer Basis geben dünnflüssige Lösungen, welche nicht gelatiniren und auch nicht durch Verdünnung gefällt werden.

Myristearinsaures Kali, $\dot{K}\overline{M}st$, wird erhalten, wenn man die Säure im Sieden mit kohlensaurem Kali sättigt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und den Rückstand in wasserfreiem Alkohol auflöst, welcher einen Ueberschuss an kohlensaurem Alkali abscheidet, und welcher nach dem Verdunsten das Salz krystallinisch zurückläst. Es ist auch in Aether auflöslich.

Myristearinsaurer Baryt, $\dot{B}a\,\overline{M}st$, ist ein weifser, in Wasser und in Alkohol wenig löslicher Niederschlag.

Myristearinsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\,\overline{M}st$, schlägt sich weifs nieder, wenn man das Kalisalz mit salpetersaurem Bleioxyd fällt. Playfair giebt an, dass, wenn man das feste Fett aus der Muskatnuss (Myristearin) mit Bleiessig kocht, Glycerin und myristearinsaures Bleioxyd gebildet werden, wovon sich 4 Atome mit 1 Atom basischem acetylsauren Bleioxyd vereinigen zu einem weifsen Niederschlag, welcher nach der Formel $\dot{P}b^{3}\overline{A}c + 4\dot{P}b\,\overline{M}st$ zusammengesetzt ist.

Myristearinsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\,\overline{Mst}$, bildet einen blassgrünen Niederschlag, welcher wasserhaltig ist.

Myristearinsaures Silberoxyd, $\dot{A}g\,\overline{Mst}$, ist ein voluminöser, leichter, weifser Niederschlag, welcher im Sonnenlichte rasch dunkel wird. Das Salz ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in kaustischem Ammoniak, bei dessen freiwilliger Verdunstung grofse, durchsichtige Krystalle anschiefsen; ob aber diese frei von Ammoniak sind, ist nicht angegeben.

Von den *Verwandlungen der Myristearinsäure* ist nur die mit Salpetersäure und aufserdem auch diese nur unvollkommen untersucht worden. Die Salpetersäure löst und zersetzt sie allmälig. Das Ungelöste ist unverändert, und das Aufgelöste wird von in Wasser löslichen Producten ausgemacht, so dass diese durch Wasser nicht aus der Salpetersäure niedergeschlagen werden.

Kockelstearinsäure (*Acidum cocculostearicum*).

In dem Oel der Kockelkörner, der Früchte von Menispernum Cocculus, ist eine eigenthümliche Stearinsäure enthalten, welche von Francis entdeckt und beschrieben worden ist, der sie *Stearophansäure* nannte, von στέαρ, Talg, und φαίνομαι, ich scheine.

Man scheidet aus den Kockelkörnern das talgähnliche Fett, welches sie enthalten (s. weiter unten kockelstearinsaures Lipyloxyd), verseift es und scheidet nach den im Vorhergehenden gegebenen Vorschriften die Säure ab. Sie wird in sehr wasserhaltigem Alkohol durch Kochen aufgelöst, woraus sie dann beim Erkalten anschiefst.

Die Kockelstearinsäure bildet nadelförmige, farblose Krystalle, hat weder Geruch noch Geschmack, schmilzt bei $+ 68^0$ und erstarrt beim Erkalten in sternförmig gruppirten glänzenden Nadeln, welche den Krystallisationen des Minerals Wawellit ähnlich sind. Wie sie sich bei der trockenen Destillation verhält, ist nicht untersucht worden. Sie lässt sich zu Pulver zerreiben, ist nicht löslich in Wasser, leicht löslich in wasserfreiem Alkohol und in Aether. Sie löst sich in grofser Menge in warmem schwachen Spiritus auf und setzt sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab.

Sie besteht, nach Francis' Analysen der wasserhaltigen

Säure und ihres Silbersalzes, so wie ihrer Aethyloxyd-Verbindung, aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	35	78,401	35	75,857
Wasserstoff . .	68	12,653	70	12,602
Sauerstoff . . .	3	8,946	4	11,541.

Atomgewicht = 3353,52 . $C^{35}H^{68}O^{3} = \overline{C}clst$. Die krystallisirte Säure ist $\dot{H} + \overline{C}clst$, ihr Atomgewicht 3466,0, und ihr Wassergehalt 3,245 Procent.

Ueber ihre Salze gilt dasselbe, was für die cocosstearinsauren Salze angeführt worden ist.

Laurostearinsäure *(Acidum laurostearicum).*

Diese Säure ist von Marsson entdeckt und beschrieben worden, welcher ihr diesen Namen gab. Sie findet sich in dem festen Fett der Früchte verschiedener Species von Laurus, z. B. L. nobilis und L. Pichurim, wonach sie ihren Namen erhalten hat.

Sie wird aus diesem gereinigten Fett (s. weiter unten Laurostearinsaures Lipyloxyd) auf dieselbe Weise, wie die vorhergehenden Säuren, durch Verseifung erhalten. Aber dieses feste Fett muss vorher von allem Elain befreit werden, weil sich die Säure nicht durch Umkrystallisirungen aus Alkohol oder Aether reinigen lässt.

Salzsäure scheidet sie aus der warmen Lösung ihrer Seife ab, in Gestalt eines farblosen, klaren Oels, welches beim Erkalten zu einer durchsichtigen, krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist geruch- und geschmacklos. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen + 42° und + 43°. Das Verhalten bei der trockenen Destillation ist nicht untersucht worden. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und in Aether, und sie wird aus diesen Lösungen nicht krystallisirt erhalten, nicht einmal aus einer Lösung in siedendem wasserhaltigen Alkohol, weder beim Erkalten noch bei freiwilliger Verdunstung. Die Lösungen röthen Lackmuspapier.

Sie besteht, nach Marsson's Analysen der wasserhaltigen Säure und ihres Silbersalzes, aus:

	Wasserfrei. Atome.	Procente.	Wasserhaltig. Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	24	75,44	24	72,046
Wasserstoff. . .	46	12,01	48	11,969
Sauerstoff . . .	3	12,55	4	15,985.

Atomgewicht = 2389,82 . $C^{24}H^{46}O^3 = \bar{L}st$. Die geschmolzene Säure ist $\dot{H} + \bar{L}st$, ihr Atomgewicht = 2502,4, und ihr Wassergehalt = 4,495 Procent.

Die *laurostearinsauren Salze* sind denen der fetten Säuren im Allgemeinen ähnlich. Die mit alkalischer Basis sind in Wasser und in Alkohol auflöslich, aber sie krystallisiren aus keinem derselben. Aus der Lösung in Wasser scheiden sich durch starke Verdünnung zweifach-saure Salze ab. Die laurostearinsauren Erden und Metalloxyde sind in Wasser unauflöslich. Das Silberoxydsalz ist ein leichter, voluminöser, weifser Niederschlag, der sich, gehörig trocken, im Sonnenlichte nicht schwärzt. In Ammoniak aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, setzen sich feine Nadeln ab, aber ob diese ammoniakhaltig sind, ist nicht untersucht worden.

B. Flüchtigere fette Säuren, welche bei der Destillation mit Wasser mit den Dämpfen desselben übergehen.

Ich habe angeführt, dass Chevreul die fetten Säuren in fixe und in flüchtige eintheilte. Diese letztere Abtheilung umfasst Säuren, welche in der Natur mit Lipyloxyd verbunden vorkommen mit den fixen Säuren, und welche also eigenthümliche Fettarten ausmachen. Aber diese Säuren, wiewohl sie sich in gewissen Eigenschaften den fetten Säuren nähern, unterscheiden sich doch durch andere. Die Anzahl der bekannten davon ist noch nicht grofs. Mehrere von ihnen sind schon beschrieben worden, z. B. die Buttersäure, welche mit den drei Säuren Capransäure, Capronsäure und Caprinsäure in der Butter vorkommt, die Valeriansäure, welche in dem Fett verschiedener im Meere lebender Säugethiere, z. B. den Delphinen, Robben und in dem Fett verschiedener Fische vorkommt. Mehrere andere sind noch anzuführen übrig geblieben. Diese Verbindungen des Lipyloxydes mit flüchtigen fetten Säuren sind, wenn man sie der Luft und Feuchtigkeit aussetzt, in einer geringen aber fortdauernden Zersetzung begriffen, wodurch

Glycerin und freie wasserhaltige flüchtige Säuren gebildet werden. Die letzteren dunsten dann mit dem ihnen eigenthümlichen Geruch ab, wodurch das Fett dabei einen eigenthümlichen Geruch bekommt, durch den verschiedene Fettarten von einander unterschieden werden können. Auf diese Weise erhält die Butter ihren oft unangenehmen Geruch von der Buttersäure aufser den anderen drei darin enthaltenen flüchtigen Säuren, der Thran durch Valeriansäure und die dieselbe begleitenden, noch nicht richtig dargestellten Säuren. Sehr viele Pflanzenöle und Fette nehmen auf diese Weise nach längerer Aufbewahrung einen eigenthümlichen Geruch an, der von ähnlichen Ursachen herzurühren scheint, aber gewiss sind viele von den flüchtigen fetten Säuren, welche in Oelen und Fetten vorkommen, noch unentdeckt. Ihre Entdeckung ist auch gar nicht so leicht zu machen, wenn die Quantität davon nur gering ist, so dass man mit sehr grofsen Quantitäten die Versuche ausführen muss, um eine zur Untersuchung hinreichende Quantität von der flüchtigen Säure zu bekommen. Die flüchtigen Säuren, welche ich noch hinzuzufügen habe, sind folgende:

Cevadinsäure (*Acidum cevadicum*).

Diese Säure wurde von Pelletier und Caventou in dem fetten Oele aus dem Samen von Veratrum Sabadilla entdeckt, welcher im Französischen la Cevadille genannt wird, wonach sie den Namen bildeten. Um sie zu erhalten, zieht man Sabadillsamen mit Aether aus, welcher ein aus Stearin und Elain gemischtes, fettes Oel auflöst; hierauf destillirt man den Aether vom Oel ab, verwandelt dieses mit kaustischem Kali in Seife, zersetzt die Seife durch Weinsäure, seiht die abgeschiedenen fetten Säuren ab und destillirt die Flüssigkeit, wobei eine mit Wasser sehr verdünnte Cevadinsäure in die Vorlage übergeht. Das Destillat wird mit Barytwasser gesättigt, zur Trockne abgedampft, und das Barytsalz in einer Retorte mit syrupdicker Phosphorsäure vermischt und destillirt. Dabei sublimirt sich die Säure in weifsen, perlmutterglänzenden Nadeln, welche bei + 20° schmelzen, wie Buttersäure, d. h. wie alte ranzige Butter riechen, die eben ihren Geruch der Buttersäure verdankt, und bei einigen Graden über ihrem Schmelzpunkt sich sublimiren. Diese Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether auflöslich.

Ihre Salze behalten in einem gewissen Grade den Geruch der Säure bei. Das Ammoniaksalz fällt die Eisenoxydsalze mit weifser Farbe.

Crotonsäure (*Acidum crotonicum*).

Diese Säure ist ebenfalls von Pelletier und Caventou entdeckt worden, und zwar in dem Oel aus den Samen von *Croton Tiglium*, in Frankreich bekannt unter dem Namen von *Graine de dignon d'Inde*, von welchen sie anfangs glaubten, sie stammten von Jatropha Curcas her, weshalb sie die Säure Jatrophasäure nannten. Brandes hat nachher diese Säure weiter untersucht, und sie Crotonsäure genannt. Man gewinnt dieselbe aus dem mit Aether oder Alkohol aus den Samen ausgezogenen Oel, wenn man dasselbe mit Talkerde und Wasser bis zur Trockne einkocht, darauf das Oel mit Aether auszieht und den Rückstand mit Phosphorsäure destillirt. Aber auf diese Weise erhält man nur eine sehr geringe Menge Säure, gerade so wie es mit ranziger Butter der Fall ist, und der gröfste Theil der Säure geht mit dem Oel. Man verwandelt daher das Oel in Seife, zersetzt diese durch Weinsäure, filtrirt und destillirt die Flüssigkeit in einem gut lutirten Apparat, wobei man ein saures, scharf und unangenehm riechendes Destillat erhält. Es wird mit Barytwasser gesättigt, zur Trockne abgedampft, und das Barytsalz dann mit höchst concentrirter Phosphorsäure destillirt. Die überdestillirende Säure wird in einer luftdicht verkitteten, bis — 5° und darunter erkälteten Vorlage aufgefangen, worin die Säure erstarrt. Buchner und v. Valta bereiten die Säure unmittelbar aus dem Samen von Croton Tiglium, den man von den Schalen befreit, zerstöfst und durch Kochen in einer verdünnten Lauge von Kalihydrat auflöst, bis alles Oel in Seife verwandelt ist. Man bekommt eine braune, unangenehm riechende Flüssigkeit, die durch Leinen geseiht und, mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss vermischt, aus einer Retorte destillirt wird, bis $\frac{1}{3}$ übergegangen ist. Die gut verschlossene Vorlage wird kalt erhalten. Die Säure wird hernach auf die eben erwähnte Art concentrirt. — Die erhaltene feste Säure ist sehr flüchtig und verdunstet wenige Grade über 0° mit einem durchdringenden, ekelhaften, Nase und Augen reizenden Geruch. Sie röthet das Lackmus-

papier, schmeckt scharf, bewirkt Entzündung und äufsert giftige Wirkungen.

Ihre Salze besitzen keinen Geruch; durch Sättigung der Säure verschwindet ihr Geruch gänzlich. *Crotonsaures Kali* krystallisirt in rhomboidalen Prismen, verändert sich nicht an der Luft, und ist in Spiritus von 0,85 schwer auflöslich. *Crotonsaure Baryterde* ist in Wasser auflöslich, und setzt sich beim Abdampfen entweder in perlmutterglänzenden Krystallen oder in Gestalt eines weifsen Pulvers ab; ist in Wasser und in Alkohol leicht auflöslich. *Crotonsaure Talkerde* ist ein körniger, in Wasser sehr schwer auflöslicher Niederschlag. Von crotonsaurem Ammoniak werden schwefelsaures Eisenoxydul mit isabellgelber, und Blei-, Kupfer- und Silbersalze mit weifser Farbe gefällt.

Hircinsäure (*Acidum hircicum*).

Diese Säure wurde von Chevreul im Bocktalg entdeckt, worauf sich der Name bezieht, von Hircus, Bock. Sie ist die Ursache des eigenthümlichen scharfen Geruchs der Böcke.

Um sie zu erhalten, verwandelt man 4 Thle. Bocktalg mit 1 Thl. Kalihydrat, in 4 Thln. Wasser aufgelöst, in Seife, verdünnt nachher mit mehr Wasser, zersetzt die Lösung mit Phosphorsäure oder Weinsäure, scheidet die fetten Säuren ab, wäscht sie aus und destillirt die übrige saure Flüssigkeit nebst dem Waschwasser. Wenn bei einer kleinen Abdunstungsprobe auf einem Platinblech das Destillat einen Rückstand lässt, so muss es noch einmal destillirt werden, da in diesem Falle von der Flüssigkeit, in Folge des Schäumens bei der ersten Destillation, etwas mechanisch mit übergerissen worden. Das reine Destillat wird mit Barythydrat gesättigt, zur Trockne verdunstet, und das Salz während der Destillation mit gleichen Gewichten Schwefelsäure und Wasser zersetzt. In dem Destillate findet man alsdann die Säure in Gestalt eines farblosen flüchtigen Oels, auf dem mit übergegangenen Wasser schwimmend.

Die Hircinsäure erstarrt nicht bei 0°, hat einen Bockgeruch, zugleich etwas von dem der Acetylsäure, röthet Lackmuspapier, ist in Wasser schwer, und in Alkohol leicht löslich.

Mit den Basen bildet sie eigenthümliche Salze. *Hircinsaures Kali* ist zerfliefslich. Das *Ammoniumsalz* hat einen stärkeren Bockgeruch als die Säure selbst. Das *Barytsalz* ist

in Wasser schwer löslich. Nach Jofs soll dieses Salz leicht in pyramidalen Krystallen anschiefsen, in der Luft unveränderlich sein, bitter und alkalisch sckmecken, und die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder herstellen. Aus einem, mit sehr geringen Mengen hircinsausren Baryts angestellten analytischen Versuche schliefst Chevreul, dass die Sättigungscapacität dieser Säure = 8,13 sei.

C. *Lipyloxyd.*

Ich habe schon angeführt, dass die Verbindungen des Lipyloxyds mit fetten Säuren die Oele und Fette constituiren, und dass es, in Uebereinstimmung mit dem, was im Allgemeinen von den Basen in den Haliden gilt, nicht isolirt oder in Gestalt von Hydrat dargestellt werden kann, weil es sich mit den Bestandtheilen des Wassers zu einem neuen Körper, dem Glycerin, vereinigt.

Wir kennen es bis jetzt nur in seinen Verbindungen mit den fetten Säuren. Wahrscheinlich wird man es auch mit anderen Säuren vereinigen können, wenn damit eine doppelte Auswechselung möglich wäre. Aber im Allgemeinen ist die Vereinigungskraft sowohl des Lipyloxyds als auch der fetten Säuren die schwächste und der Austausch also unmöglich. Vielleicht glückt es in Zukunft, unter Einwirkung eines gewissen Umstandes das Glycerin in Berührung mit Säuren in Lipyloxyd umzusetzen, wie sich zeigen werde, dass es mit dem Glycerin und der Buttersäure möglich ist, so dass also Verbindungen des Lipyloxyds mit anderen Säuren hervorgebracht werden könnten.

Das Lipyloxyd, nach den Analysen von Stenhouse, Francis und Marsson angestellt mit seinen Verbindungen mit der Palm-, Kockel-, und Laurostearinsäure, besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	3	64,330
Wasserstoff . .	4	7,125
Sauerstoff . . .	1	28,545

Atomgewicht = 350,32 . $C^3H^4O = \dot{L}p$. Von diesen Analysen wird noch bei den Lipyloxyd-Verbindungen die Rede sein.

Inzwischen ist in Betreff der Zusammensetzung des Li-

pyloxyds auch die Deutung möglich, dass es ein doppelt so grofses Atomgewicht habe und aus $C^6H^8O^2$ bestehe = L̇p, in welchem Falle es von 2 At. Säure neutralisirt werden müsste. Die procentischen Verhältnisse bleiben dabei ganz unverändert. Was hier das Richtigste sei, ist unmöglich zu entscheiden. Für 1 Atom Sauerstoff im Lipyloxyd spricht, dass die übrigen, ziemlich wohl gekannten Halid-Basen nicht mehr als 1 At. Sauerstoff enthalten; aber für 2 Atome scheint die Bildung des Glycerins zu sprechen. Nichts jedoch giebt einen Grund zu einem sicheren Schluss. Wir wollen der ersten, als der einfachsten Ansicht folgen.

Die Lipyloxyd-Verbindungen werden bei der trockenen Destillation zersetzt und dabei durch einen flüchtigen Körper charakterisirt, welcher sich dabei bildet, und welcher Acrol genannt worden ist, dessen eigenthümlicher und unerträglich reizender Geruch es möglich macht, sehr geringe Quantitäten von einer vorhandenen Lipyloxyd-Verbindung zu entdecken.

Wir wollen nun durchgehen, was von den Verbindungen einer jeden fetten Säure mit Lipyloxyd bekannt ist.

Margarinsaures Lipyloxyd (Margarin*)), L̇p$\overline{\text{M}}$gr, macht das feste Fett in Pflanzenölen und in den Arten von Thierfett aus, welches nicht hart wird, und welches letztere auch talgsaures Lipyloxyd enthält. Es hat noch nicht mit Sicherheit von ölsaurem Lipyloxyd befreit werden können, mit dem es wahre chemische Verbindungen eingehen zu können scheint in mehreren Verhältnissen. Zu seiner Bereitung wendet man am besten Baumöl, Butter oder Gänsefett an. Das Baumöl wird bis zu + 4° abgekühlt und das Elain dann ausgepresst. Man schmilzt es hierauf und kühlt es wieder sehr langsam ab, so dass das Margarin Zeit hat, sich in möglichst grofsen Körnern abzusetzen, worauf man die Masse bei + 12° oder 15° auspresst. Butter und Gänsefett werden das erste Mal nach

*) Das Wort Margarin wurde zuerst von Chevreul gebraucht, um damit das feinschuppige zweifach-margarinsaure Alkali zu bezeichnen, welches sich aus einer verdünnten Lösung von Seife niederschlägt. Er nannte alle festen Fettarten Stearin. Lecanu zeigte nachher den Unterschied zwischen talgsaurem und margarinsaurem Lipyloxyd und schlug vor, das erstere Stearin und das letztere Margarin zu nennen.

einer ähnlichen langsamen Abkühlung bei + 12° bis + 15° ausgepresst und sie können dann noch ein mal bei + 20° ausgepresst werden. Durch wiederholtes Schmelzen, Abkühlen bei immer höheren Wärmegraden erhält man ein festes Fett, welches seinen Schmelzpunkt bei + 36° hat. Dieses wird nun in einem siedenden Gemenge von 2 Thln. Alkohol und 3 Thln. Aether bis zur völligen Sättigung aufgelöst, worauf beim Erkalten das Margarin in Körnern daraus anschiefst und das Elain gröfstentheils in der Lösung zurückbleibt.

Das abgesetzte Margarin wird ausgepresst und das Auflösen und Krystallisiren desselben noch einmal wiederholt. Das zuletzt ausgepresste Margarin enthält Aether, welcher durch Kochen mit Wasser daraus entfernt werden muss. Es hat nun seinen Erstarrungspunkt zwischen + 47° und + 49°, es konnte zu keinem höheren Erstarrungspunkte gebracht werden.

Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen weifsen, weichen, an den Enden gerade abgestumpften Nadeln Durch Auspressen verliert sie alles krystallinische Ansehen. Nach Chevreul lässt sie sich nach dem Schmelzen bis zu + 41° abkühlen, ehe sie anfängt zu erstarren, aber dann steigt die Temperatur auf + 49°, während die Masse erstarrt. 100 Thle. wasserfreier Alkohol lösen im Sieden 21,5 Thle. davon auf, welche beim Erkalten gröfstentheils daraus wieder anschiefsen. Bei der Zersetzung mit Kali und darauf mit Salzsäure giebt sie eine Margarinsäure, welche bei + 51° schmilzt und welche, nach Chevreul's oben angeführter Tabelle, S. 364, 17 Proc. Oelsäure enthält, was ungefähr 5 At. Margarinsäure auf 1 At. Oelsäure entspricht.

Zweifach - margarinsaures Lipyloxyd, $\dot{L}p\,\overline{\overline{M}}gr + \dot{\text{H}}\,\overline{\overline{M}}gr$, Jljenko und Laskowsky haben aus einem alten Käse mit heifsem Alkohol dieses Margarin ausgezogen, welches sich beim Erkalten des Alkohols absetzte, noch butterähnlich durch Olein. Durch Auflösen in siedendem Aether und Anschiefsen daraus wurde es in feinen, weifsen, mikroskopischen Nadeln erhalten, die zu hanfsamengrofsen Körnern zusammengewachsen waren, deren Erstarrungspunkt + 41° war. Beim Erstarren bildete es eine Art schwach durchscheinenden Fetts mit glatter Oberfläche. Durch Verseifung erhielten sie daraus eine Margarinsäure, welche zwischen + 57° und + 58° erstarrte. Sie war also nicht völlig frei von Oelsäure. Aber da,

nach Chevreul's Tabelle, ein Proc. Oelsäure den Erstarrungspunkt zu + 55° erniedrigt, so konnte diese Margarinsäure nicht mehr als höchstens $\frac{1}{3}$ Proc. Oelsäure enthalten haben. Dieses Margarin wurde von ihnen mit folgendem Resultat analysirt:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	76,182	71	76,251
Wasserstoff . .	12,324	138	12,311
Sauerstoff . . .	11,494	8	11,438

Dieses stimmt überein mit

2 At. Margarinsäure .	68 C +	132 H +	6 O
1 At Lipyloxyd . .	3 C +	4 H +	1 O
1 At. Wasser . . .		2 H +	1 O
	= 71 C +	138 H +	8 O,

und entspricht also der oben angegebenen Formel für seine Zusammensetzung. Es wurde nicht untersucht, ob die Lösung desselben in Alkohol Lackmuspapier röthete. Das Margarin in der Butter hatte also durch die Länge der Zeit durch die Einmengung von Käse eine halbe Verseifung erlitten, wodurch die Hälfte des Lipyloxyds in Glycerin verwandelt und durch Wasser ersetzt worden war.

Talgsaures Lipyloxyd (Talgstearin) wird, nach Lecanu, auf folgende Weise bereitet: Hammeltalg wird in einem Glaskolben mit weiter Oeffnung im Wasserbade geschmolzen und sobald dies gleichförmig geschehen ist, wird der Kolben aus dem Bade genommen und der geschmolzene Talg mit einer gleichen Gewichtsmenge Aether vermischt, verschlossen und gut durchgeschüttelt. Darauf wird noch ein Mal so viel Aether hinzugesetzt und damit durchgeschüttelt und dieses wiederholt, bis man eine Masse erhalten hat, die nach dem Erkalten die Consistenz von Schmalz hat. Der Aether löst Olein und Margarin, aber sehr wenig Talgstearin auf, welches ungelöst bleibt, körnig ist und die Masse breiförmig macht. Die Lösung wird ausgepresst, die Masse zwischen vielfach zusammengelegtes Löschpapier gelegt und von Neuem gepresst, bis das Papier keine Fettflecke mehr davon erhält. Die ausgepresste Masse hat nun ihren Erstarrungspunkt bei + 54°, und beträgt ungefähr $\frac{1}{5}$ vom Gewicht des angewandten Talgs. Sie wird nun ein paar Mal in siedendem Aether aufgelöst und krystal-

lisirt, wodurch sich ihr Schmelzpunkt auf + 62° erhöht. Sie ist völlig rein, wenn die abgegossene Aetherlösung beim Verdunsten einen Rückstand giebt, welcher ebenfalls bei + 62° schmilzt. — Aus Cacaoöl wird das Talgstearin auf ähnliche Weise bereitet.

Das Talgstearin schiefst aus der Lösung in siedendem Aether in perlmutterglänzenden Schuppen an, welche denen der Margarinsäure ähnlich sind, und welche bei + 62° schmelzen. Beim Erkalten erstarrt es amorph, ähnlich weifsem Wachs. Es lässt sich leicht zu Pulver zerreiben. Bei der trockenen Destillation giebt es Margarinsäure und flüchtige Oele, welche aus der Talgsäure hervorgebracht werden, aber gemengt mit Acrol. In Alkohol von 30 Proc. ist es unauflöslich. Alkohol von 97 Proc. löst es im Sieden auf, aber das Aufgelöste scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab, schneeweifse, amorphe Flocken bildend. Aether löst es im Sieden reichlich auf, aber beim Erkalten behält er nicht mehr als $1/_{225}$ von seinem Gewicht aufgelöst. Die Talgsäure, welche Lecanu durch Verseifung daraus erhielt, hatte ihren Schmelzpunkt bei + 66° und enthielt also noch ein wenig Oelsäure oder Margarinsäure, so dass diese Bereitungsmethode kein absolut reines Talgstearin geben zu können scheint.

Es ist sowohl von Lecanu als auch von Liebig und Pelouze analysirt worden. Aber es ist zu bedauern, dass die Letzteren nicht den Erstarrungspunkt angegeben haben, weder den von dem Talgstearin, welches sie analysirten, noch von der Talgsäure, welche sie daraus erhielten. Wenn diese Analysen nach dem richtigeren Atomgewicht für den Kohlenstoff, als sie anwandten, berechnet werden, so erhält man:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
	Lecanu	L. u. P.		
Kohlenstoff .	76,684	76,522	71	77,358
Wasserstoff .	12,387	12,328	138	12,490
Sauerstoff .	10,929	11,150	7	10,152.

Die Atom-Berechnung gründet sich auf Liebig's und Pelouze's Annahme, dass das Talgstearin $\dot{L}p\bar{S}tr + \dot{\dot{H}}\bar{S}tr$ sei. Inzwischen haben die Analysen sowohl zu wenig Kohlenstoff als auch zu wenig Wasserstoff gegeben, und eine Einmengung von einer Säure ausgewiesen, welche mehr Sauerstoff als die

Talgsäure enthält. Die Uebereinstimmung mit dem so eben angeführten zweifach-margarinsauren Lipyloxyd ist in den gefundenen Zahlen fast vollkommen. Dass inzwischen das untersuchte Stearin einen Antheil Talgsäure im Ueberschuss enthielt, suchten Pelouze und Liebig auf folgende Weise darzulegen: Man löst es in warmem Aether auf, setzt der Lösung so viel Alkohol hinzu, dass sie gerade anfängt gefällt zu werden, tropft dann ein paar Tropfen von einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol hinzu und erwärmt das Gemische, bis sich das Ausgefällte wieder aufgelöst hat. Die Absicht dabei war, gerade den Ueberschuss an Talgsäure zu sättigen und dadurch ein Doppelsalz von talgsaurem Kali und talgsaurem Lipyloxyd zu erhalten. Die erkaltende Flüssigkeit gab feine blättrige Krystalle, von denen durch freiwillige Verdunstung noch mehr erhalten wurde. Diese waren im Ansehen dem Talgstearin ähnlich, aber sie waren in Wasser löslich, und aus dieser Lösung fällten Säuren Talgstearin, aber nicht Talgsäure.

Oelsaures Lipyloxyd (Olein) wird von dem flüssigen Theil der nicht trocknenden Oele, so wie der Thieröle und Thierfette ausgemacht. Zu seiner Bereitung wendet man ein nicht trocknendes Oel an, kühlt dieses bis zu 0° ab und presst es in dieser Temperatur, wobei der gröfste Theil von dem Margarin im Presstuche zurückbleibt und das Olein ausfliefst, welches aber noch ein wenig Margarin aufgelöst enthält. Man löst es dann in seiner 30fachen Gewichtsmenge siedenden Alkohols von 0,816 specif. Gewicht, worauf sich beim Erkalten ein wenig Olein daraus abscheidet. Das Liquidum wird dann einigen Graden unter 0° ausgesetzt, wobei sich noch mehr Olein abscheidet mit dem Margarin, welches die Lösung enthält. Dann wird die Lösung abfiltrirt und der Alkohol dem gröfseren Theil nach abdestillirt, wobei sich das Olein abscheidet, und der Rest davon, welcher in dem Rückstande von Alkohol dann noch aufgelöst bleibt, wird durch Wasser daraus niedergeschlagen.

Nach Kerwyck wird ein noch reineres Olein aus kalt gepresstem Baumöl erhalten, wenn man 2 Thle. reinen Baumöls mit 1 Thl. einer Lösung von kaustischem Natron, deren Stärke jedoch nicht angegeben worden ist, vermischt, und unter öfterem Umschütteln das Gemische 24 Stunden lang maceriren lässt. Dann fügt man schwachen Weingeist oder Branntwein

hinzu, um die gebildete Stearinseife darin aufzulösen, wobei das Elain, welches noch nicht verseift ist, sich abscheidet und auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Man decantirt und behandelt es von Neuem mit einer gleichen Gewichtsmenge Branntwein. Es besitzt einen schwachen Stich in's Gelbe, von dem es durch eine 24stündige Digestion in der Wärme mit Thierkohle befreit werden kann. Durch Filtration erhält man dann das Olein klar und farblos.

Das Olein bildet ein klares, geschmackloses Oel, welches bei — 4⁰ noch flüssig bleibt, aber einige Grade darunter zu einer in Nadeln erstarrten Masse anschiefst. 100 Thle. Alkohol von 0,816 specif. Gewicht lösen im Sieden 3,2 Thle. Olein auf, wovon beim Erkalten ein Theil wieder abgeschieden wird. Mit Aether vermischt es sich nach allen Verhältnissen. Das farblose Elain wird mit der Zeit gelb, in Folge einer Veränderung der Oelsäure darin. Nach einer noch längeren Zeit hat sich die Farbe wieder verloren, und das Olein ist dann dickflüssig und fast zähe geworden. Es hat sich dann in olansaures Lipyloxyd verwandelt und einen sehr ranzigen Geruch erhalten.

Olansaures Lipyloxyd (Olanin) bildet sich in den nicht trocknenden fetten Oelen, wenn man sie lange Zeit in dünnen Schichten mit grofser Oberfläche dem Zutritt der Luft aussetzt. Nach 2 bis 3 Jahren hat sich dann das Olein in eine fast farblose, zähe Masse verwandelt, welche ranzig riecht und schmeckt, und welche sich ziemlich leicht in Alkohol auflöst. Sie ist nun ein Gemenge von margarinsaurem und olansaurem Lipyloxyd, und verseift sich sehr rasch durch kaustisches Alkali.

Elaidinsaures Lipyloxyd (Elaidin), $\dot{L}p\,\bar{E}ld$, ist ein festes Fett, welches durch Einwirkung von salpetriger oder schwefliger Säure auf Olein hervorgebracht wird. Man befreit das Olein so viel wie möglich von Margarin und leitet salpetrige Säure hinein, wozu man entweder die rothe gasförmige Säure anwendet, welche bei der trockenen Destillation aus salpetersaurem Bleioxyd entwickelt wird, oder durch Erwärmen eines Gemisches von Stärke mit rother rauchender Salpetersäure, oder auch durch gelindes Erwärmen der rothen rauchenden Salpetersäure, nachdem man diese vorher mit Stickoxydgas gesättigt hat. Gewöhnlich wird vorgeschrieben, den Gasstrom 5 Minuten lang durch das Olein gehen zu lassen, aber

dies muss je nach den angewandten ungleichen Quantitäten Olein verschieden lange geschehen. Je weniger salpetrige Säure angewandt wird, desto längere Zeit geht darauf hin, ehe das Olein erstarrt. Mit $\frac{1}{2}$ Proc. von der rothen Säure, welche das Olein aufgenommen hat, sind 7 bis 8 Stunden, mit 1 Proc. 2 Stunden und mit 3 Proc. nur $1\frac{1}{4}$ Stunde erforderlich. Nach beendigtem Einleiten der Säure schüttelt man rasch und lange Zeit durch, so dass alle Theile des Oleins mit der Säure in Berührung kommen. Wenn man dann bemerkt, dass die Erstarrung beginnt, so lässt man die Masse längere Zeit, als oben angeführt wurde, ruhig stehen, um die vollständige Umsetzung abzuwarten. Es bleibt dennoch immer gern ein Theil von dem Olein übrig, welcher nicht verwandelt worden ist. Der Theil des Oleins, welcher vorher schon in olansaures Lipyloxyd übergegangen sein konnte, verwandelt sich nicht in Elaidin und er ertheilt dem Elaidin eine gelbe oder braungelbe Farbe. Mit siedendem Alkohol von 90 Proc. wird das Olein und Olanin ausgezogen, während das Elaidin farblos zurückbleibt. Nach dem Abgiefsen des Alkohols wird das Elaidin auf Löschpapier ausgebreitet, welches alles Flüssige daraus einsaugt. Unsicher ist es jedoch, ob das Elaidin jemals mehr als das Margarin frei von Olein erhalten worden ist.

So wie es nach dieser von Boudet gegebenen Vorschrift erhalten wird, ist es ein festes farbloses Fett, welches bei + 36° erstarrt, ohne alle Merkmale von Krystallisation. Bei der trockenen Destillation geht es über, wobei flüchtige acroleinhaltige Oele gebildet werden, denen die Elaidinsäure folgt, woraus Brenzölsäure mit kochendem Wasser ausgezogen werden kann, ein Beweis, dass das Olein auf diese Weise nicht vollkommen abgeschieden worden ist.

Alkohol von 0,8935 specif. Gewicht löst im Sieden nur $\frac{1}{2}$ Proc. von seinem Gewicht Elaidin auf, welches beim Erkalten in amorphen Flocken wieder niederfällt. Aether löst es nach allen Verhältnissen auf. Von kaustischem Kali wird es verseift, und ist die gelbe Einmengung vorher nicht völlig mit siedendem Alkohol ausgezogen worden, so hat die Seife eine ziegelrothe Farbe. Wird das Elaidin mit concentrirter Salpetersäure behandelt, so wird es dadurch zerstört und in einen ölartigen Körper verwandelt, wie Pelouze's und Boudet's Versuche gezeigt haben, welcher Salpetersäure enthält, und

wahrscheinlich von ähnlicher Natur ist, wie der bereits angeführte, welcher als Rückstand bei der Behandlung der Oelsäure mit rauchender Salpetersäure bleibt.

Ricinstearinsaures Lipyloxyd (Ricinstearin, Boudet's Margaritin) setzt sich aus gepresstem Ricinusöl ab, wenn man dieses stark abkühlt und das Abgesetzte durch Auspressen von dem flüssigen Oele wohl befreit. Es ist nicht näher studirt worden, als in so weit bei der Ricinstearinsäure angeführt wurde. Es soll nicht in dem Ricinusöl enthalten sein, welches durch Auskochen aus den Ricinuskernen gewonnen wird.

Ricinsaures und *ricinölsaures Lipyloxyd* (Ricinin und Ricinolein) machen den flüssigen Theil des Ricinusöls aus und sollen als solcher bei dem Ricinusöl angeführt werden.

Ricinelaidinsaures Lipyloxyd (Ricinelaidin, Boudet's Palmin) wird erhalten, wenn man Ricinusöl mit salpetriger oder schwefliger Säure behandelt, wobei sich ein festes Fett bildet, wodurch das Oel erstarrt, worauf aber eine viel längere Zeit hingeht, als in welcher die Erstarrung des Oleins geschieht. Dabei bleibt ein Theil von dem flüssigen Oel unverändert, welches vermuthlich Ricinin ist, was wohl ausgepresst wird. Das ausgepresste Ricinelaidin wird dann weiter durch Auflösen in wenigem siedendem Alkohol gereinigt, woraus es sich beim Erkalten, was allmälig bis auf 0° geschehen muss, in amorphen Körnern absetzt, welche in derselben Temperatur durch Auspressen gehörig von der Lösung befreit werden. Der Alkohol giebt darauf durch Verdunsten noch etwas mehr, was aber nicht so rein ist und umkrystallisirt werden muss.

Es ist weifs, wachsähnlich und von eigenthümlichem Geruch. Sein Erstarrungspunkt liegt zwischen + 62° und + 66°. Playfair fand ihn jedoch nicht höher als + 43°, was indessen sehr davon abhängen kann, wie weit das übrige Oel davon abgeschieden worden ist. Es ist so leicht löslich in Alkohol, dass dieser, wenn er 90procentiger ist und eine Temperatur von + 30° hat, seine halbe Gewichtsmenge davon auflöst. Siedender Alkohol löst es fast nach allen Verhältnissen auf. Das Ricinelaidin wird bei der trockenen Destillation zerstört, und giebt dabei flüchtige, acrolhaltige Oele, während in der Retorte, wenn keine gar zu grofse Hitze gegeben worden war, eine eigenthümliche Masse zurückbleibt, welche auch aus un-

verändertem Ricinusöl erhalten wird, und welche ich beim Ricinusöl anführen werde. Die flüchtigen Oele haben eine braune Farbe, und werden sie mit Wasser rectificirt, so erhält man dieselben flüchtigen Oele, wie aus Ricinusöl, und in der Retorte bleibt mit dem Wasser eine fette Säure zurück, welche nicht Ricinelaidinsäure ist. Sie löst sich in Alkohol und vereinigt sich mit Alkalien, aber sie ist nicht weiter untersucht worden.

Playfair hat das Ricinelaidin analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	73,15	37	73,071
Wasserstoff . .	11,56	68	11,155
Sauerstoff . . .	15,29	6	15,774

$= C^3H^4O + C^{34}H^{64}O^5$.

Leinölsaures Lipyloxyd (Linelain) macht den gröfsten Theil des Leinöls aus, welches nur sehr wenig Margarin enthält. Seine Verhältnisse fallen mit denen des Leinöls zusammen und sollen bei diesem angeführt werden.

Palmstearinsaures Lipyloxyd (Palmstearin, Fremy's Palmitin), $\dot{L}p\overline{P}lst$, wird aus Palmöl erhalten, wenn man es schmilzt und dann langsam erkalten lässt, bis es die Consistenz eines Muses erhalten hat, worauf man es in einer bis zu derselben Temperatur erwärmten Presse sehr stark auspresst. Die ausgepresste Masse wird zu Pulver gerieben und dies mehrere Male nach einander mit Alkohol ausgekocht, indem man es vor jedem Auskochen wieder zu Pulver reibt. Es ist vom Elain befreit, wenn es nach wiederholtem Auskochen keinen höheren Schmelzpunkt mehr bekommt.

Das Palmstearin schiefst aus einer gesättigten Lösung in siedendem Aether in feinen farblosen Nadeln an. Sein Erstarrungspunkt ist $+ 48^0$, es erstarrt amorph, halb durchsichtig und wachsähnlich. In stärkerer Hitze wird es zersetzt, wobei es flüchtige, acrolhaltige Oele giebt, aber keine Brenzölsäure. Es ist fast ganz unauflöslich in Alkohol. Siedender wasserfreier Alkohol löst eine Spur davon auf, die sich beim Erkalten in amorphen Flocken wieder abscheidet. In Aether ist es dagegen äufserst leicht löslich, und es krystallisirt daraus bei freiwilliger Verdunstung. Es besteht, nach Stenhouse's Analysen, aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	75,822	35	76,407
Wasserstoff . .	11,990	66	11,969
Sauerstoff . .	12,188	4	11,624

Atomgewicht = 3441,04. Es besteht aus:

1 Atom Palmstearinsäure $= 32C + 62H + 3O$
1 Atom Lipyloxyd $= 3C + 4H + 1O$
$= 35C + 66H + 4O$

Unter dem Namen japanisches Wachs kommt zuweilen im Handel ein festes Fett vor, welches, nach Stahmer, palmstearinsaures Lipyloxyd ist. Es zeigt sich deutlich als eine durch Umschmelzen behandelte Waare, aber sein vegetabilischer Ursprung ist noch unbekannt. Es kommt in zolldicken, runden Kuchen vor, welche wachsähnlich aussehen, auf der Oberfläche gestreift und oft mit einem weifsen Staube bedeckt sind. Es ist weicher als Wachs, fettig anzufühlen und riecht talgähnlich. Bei der Verseifung giebt es Palmstearinsäure und Glycerin, aber es scheint doch nicht reines Palmstearin zu sein, weil sein Schmelzpunkt + 40° ist. Es löst sich so reichlich in siedendem Alkohol, dass die Lösung beim Erkalten gelatinirt. Auch löst es sich in Aether auf und setzt sich in Flocken wieder daraus ab. Nach Stahmer's Analyse besteht es aus $C^{35}H^{68}O^{5}$, wonach es 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff mehr als das Palmstearin enthält. Bei der trockenen Destillation giebt es Palmstearinsäure, Acrol und flüchtige Oele, aber keine Brenzölsäure, und in der Retorte bleibt Kohle zurück. Bei der Zersetzung mit Salpetersäure giebt es unter anderen Producten auch Bernsteinsäure. Wiewohl Stahmer's Untersuchung mit Sorgfalt ausgeführt worden zu sein scheint, so will es doch den Anschein haben, als wäre in dem japanischen Wachse noch Verschiedenes unentdeckt.

Cocosstearinsaures Lipyloxyd (Cocosstearin, Brandes' Cocin) wird, nach Brandes, auf die Weise bereitet, dass man die Cocosnuss in dünne Scheiben schneidet oder zu einer Masse zerstampft und sie dann zwischen warmen Platten auspresst. Das ausgepresste Oel, welches beim Erkalten erstarrt, wird mit siedendem Alkohol behandelt, welcher darauf beim Erkalten das Cocosstearin absetzt. Man kann die zerschnittenen Kerne mit Alkohol auskochen, so lange daraus Stearin beim

Erkalten anschiefst. Das so erhaltene Stearin wird mehrere Male aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, und zuletzt ein paar Mal aus einer Lösung in siedendem Aether.

Es bildet eine schneeweifse, glänzende, blättrig krystallisirte Masse, deren specif. Gewicht 0,925 bei $+8^0$ ist. Sein Erstarrungspunkt ist bei $+22^0$, aber es ist noch weich bei $+18^0$ bis $+20^0$. In Alkohol ist es nicht sehr auflöslich. 100 Thle. wasserfreier Alkohol lösen 2,4 Theile davon bei $+20^0$ und bei $+44^0$ bis 8 Theile. Alkohol von 75 Procent löst wenig oder nichts auf. Aber es wird in viel gröfserer Menge im Sieden aufgelöst, worauf es beim Erkalten daraus in strahlig gruppirten Nadeln anschiefst. In völlig wasserfreiem Aether ist es sehr leicht löslich, aber von dem gewöhnlichen bedarf es bei $+18^0$ 80 Theile.

Bei der trockenen Destillation giebt es acrolhaltige flüchtige Oele, darauf Cocosstearinsäure, späterhin ein braunes brenzliches Oel und ein festes Fett, woraus Kali eine noch nicht untersuchte fette Säure auszieht, mit Zurücklassung von Paraffin, einem festen fettähnlichen Körper, welcher weiter unten als ein allgemeines Product der trockenen Destillation angeführt werden soll.

Myristearinsaures Lipyloxyd (Myristearin, Myristin) wird, nach Playfair, durch Pressen der Muskatbutter nach den Vorschriften erhalten, welche bei den vorhergehenden angeführt worden sind. Man zerdrückt es dann und digerirt es mit Alkohol, welcher Margarin und Olein auflöst und das Myristearin zurücklässt, was ein paar Mal aus siedendem Aether umkrystallisirt wird, worauf man die erkaltete Lösung auspresst.

Es ist seideglänzend, krystallinisch, hat seinen Erstarrungspunkt bei $+31^0$, ist wenig löslich in heifsem Alkohol, löst sich aber nach allen Verhältnissen in siedendem Aether.

Es besteht, nach Playfair's Analysen, aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	74,612	59	74,571
Wasserstoff . .	12,220	114	11,969
Sauerstoff . .	13,168	8	13,460

Diese Atomzahlen entsprechen zweifach-myristearinsaurem Lipyloxyd $= \dot{L}p\overline{M}st + \dot{H}\overline{M}st$.

Kockelstearinsaures Lipyloxyd (Kockelstearin, Francis' Stearophanin) kann nicht rein aus dem Oel erhalten werden,

welches durch Pressen der Kockelkörner gewonnen worden ist. Um es zu bereiten, werden die Beeren von der Schale befreit, weil diese dem Stearin eine grüne Farbe ertheilt, die sich schwer davon entfernen lässt. Die von den Schalen befreiten Kerne werden dann zerstofsen und 3- oder 4mal mit Alkohol ausgekocht, welcher Elain auflöst, aber das Stearin zurücklässt. Das Ungelöste wird ausgepresst, getrocknet, und mit Aether gekocht, welcher das Stearin auflöst, welches dann daraus anschiefst, theils beim Erkalten des Aethers und theils bei dessen freiwilliger Verdunstung.

Das Kockelstearin setzt sich dabei in feinen Krystallen ab, welche zu baumähnlichen Verzweigungen auswachsen. Es hat seinen Erstarrungspunkt zwischen + 35° und + 36°. Es erstarrt amorph, mit unebener, wellenförmiger Oberfläche, ähnlich dem Wachs, und es lässt sich zu Pulver zerreiben. Von siedendem Alkohol wird es sehr unbedeutend aufgelöst und das Aufgelöste fällt beim Erkalten entweder pulverförmig oder in amorphen Flocken wieder nieder.

Es besteht, nach Francis' Analyse, aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	76,27	38	77,071
Wasserstoff . .	12,19	72	12,130
Sauerstoff . .	11,54	4	10,799

Mit einer Abweichung, welche aus der Unmöglichkeit folgen muss, absolute Reinheit zu erreichen, weisen diese Zahlen aus, dass das Kockelstearin neutrales kockelstearinsaures Lipyloxyd ist = $\dot{L}p\overline{C}clst$.

Bei der trockenen Destillation werden aus diesem Stearin acrolhaltige flüchtige Oele und eine fette Säure erhalten, welche nicht untersucht worden ist, aber es konnte darin keine Brenzölsäure entdeckt werden.

Laurostearinsaures Lipyloxyd (Laurostearin) wird, nach Marsson, erhalten, wenn man pulverisirte Lorbeeren 3- oder 4mal nach einander mit Alkohol auskocht, diesen siedend abfiltrirt, und den Rückstand siedend heifs presst. Die Alkohollösungen werden vermischt, worauf sie im Laufe von 24 Stunden das aufgelöste Stearin in Gestalt einer gelblichen käsigen Masse absetzen. Der abgegossene Alkohol wird abdestillirt, bis ⅓ davon übergegangen ist, worauf er noch mehr davon absetzt. Die dann abgegossene Mutterlauge enthält nur noch

Elain. Das erhaltene Stearin wird sorgfältig mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Die gelbe Farbe rührt von einem eingemengten harzähnlichen Körper her. Man krystallisirt das Laurostearin 3mal aus siedendem Alkohol um, presst es gut aus, schmilzt und filtrirt es durch einen Trichter, welcher mit siedendem Wasser umgeben wird, wobei es klar und farblos durchgeht und das Harz auf dem Filtrum zurücklässt. Dieses Filtriren muss jedoch nicht eher geschehen, als bis man sieht, dass sich das Harz und das Stearin so geschieden haben, dass man ein Gemenge von farblosem Stearin mit gelben Flittern hat. So lange dies nicht der Fall ist, muss das Umkrystallisiren aus Alkohol wiederholt werden.

Das Laurostearin schiefst in feinen, sternförmig zusammengewachsenen Nadeln an, eine rein weifse, lockere Masse bildend. Der Erstarrungspunkt liegt zwischen $+44^{0}$ und $+45^{0}$. Es erstarrt amorph und talgähnlich, aber es ist spröde und lässt sich zu Pulver zerreiben. Es löst sich wenig in kaltem Alkohol, aber ziemlich reichlich in siedendem, woraus fast alles beim Erkalten wieder anschiefst. In Aether ist es leicht auflöslich und es schiefst daraus bei freiwilliger Verdunstung ganz eben so an, wie aus Alkohol. Es ist völlig neutral und wird leicht verseift.

Es besteht, nach Marsson's Analysen, aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	73,547	27	74,017
Wasserstoff . .	11,550	50	11,386
Sauerstoff . .	14,903	4	14,597

Es ist also neutrales laurostearinsaures Lipyloxyd $= \dot{L}p\,\overline{L}st$.

Bei der trockenen Destillation giebt es acrolhaltige flüchtige Oele und aufserdem einen festen fetten Körper, der aus Alkohol krystallisirt, aber nicht weiter untersucht worden ist.

Buttersaures Lipyloxyd, $\dot{L}p\,\overline{B}ut$, ist bis jetzt die einzige Lipyloxyd-Verbindung, welche künstlich hervorgebracht wurde. Pelouze und Gelis erhielten sie, als sie Glycerin und Buttersäure, welche von alle dem Wasser befreit waren, was sie verlieren können, zu einer gewissen Quantität concentrirter Schwefelsäure setzten, worin sie sich auflösten. Nach gelindem Erwärmen der Lösung wurde sie wieder erkalten gelassen und dann mit einer grofsen Quantität Wassers vermischt, welches die Schwefelsäure auflöste und ein auf der Flüssigkeit schwim-

mendes Oel abschied, welches durch Waschen mit Wasser gehörig von der sauren Mutterlauge befreit wurde. Dieses Oel war dann buttersaures Lipyloxyd.

Es bildet ein gelbliches Oel, ist unlöslich in Wasser, löslich nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether, und giebt beim Verseifen mit Kalihydrat buttersaures Kali und Glycerin. Seine Bildung beruht auf den katalytischen Einfluss, welchen die Schwefelsäure auf das Glycerin in der Berührung mit Buttersäure ausübt, und ist ganz dem Einflusse ähnlich, welchen die Schwefelsäure auf Alkohol ausübt, wenn dieser mit Säuren vermischt ist, die sich mit Aethyloxyd vereinigen können. Es verdient untersucht zu werden, ob nicht auch Lipyloxyd-Verbindungen von anderen Säuren auf dieselbe Weise hervorgebracht werden können. Aber es muss bemerkt werden, dass die Buttersäure in Verbindung mit Alkohol durch Schwefelsäure auch leichter buttersaures Aethyloxyd hervorbringt, als irgend eine andere Säure, und dass also, was mit Buttersäure und Glycerin so leicht geschieht, mit anderen Säuren viel schwieriger stattfinden kann.

Chevreul gab den Namen *Butyrin* einer Verbindung, welche er aus Butter auf folgende Weise abschied: die Butter wurde mit warmem Wasser behandelt, bis das letzte Wasser vollkommen klar ablief. Darauf wurde die Butter lange Zeit in einer Temperatur zwischen + 16° und 19° erhalten, worin das Butterstearin allmälig so zusammenbackte, dass das Elain davon abgegossen werden konnte. Dieses Elain wurde mit einer gleichen Gewichtsmenge wasserfreien Alkohols vermischt, damit in einer verschlossenen Flasche bei + 19° gut durchgeschüttelt und in dieser Temperatur 24 Stunden lang erhalten. Die dabei erhaltene Lösung wurde abgeschieden und abdestillirt. Der Rückstand dabei macht nun das Butyrin aus. Aber er ist ein Gemenge von Olein, buttersaurem, capransaurem, capronsaurem und caprinsaurem Lipyloxyd, jedoch nicht ganz frei von Margarin. Es ist ein wenig sauer, was Chevreul einer Einwirkung des Alkohols auf das neutrale Fett zuschrieb. Die freie Säure wird von den flüchtigen Säuren der Butter ausgemacht, und sie kann durch Talkerdehydrat entfernt werden. Wird dieses Butyrin in 5 Thln. siedenden Alkohols von 0,822 aufgelöst, so trübt sich die Lösung beim Erkalten und setzt ein margarinhaltigeres Fett ab. Wendet man aber zu der Lösung nur 4 Thle.

Alkohol an, so trübt sie sich nicht, weil die Butyrinlösung dann durch das Lösungsvermögen des Butyrins das Margarin zurückhält. Siedender. Alkohol von 0,822 lässt sich damit nach allen Verhältnissen vermischen. Dieses Butyrin enthält so viel Margarin, dass die durch Verseifung daraus erhaltenen fetten Säuren bei + 36° durch Margarinsäure trübe werden, sich aber doch noch bei + 16 weich erhalten. Das an buttersaurem Lipyloxyd reichste Butyrin, welches Chevreul auf diese Weise erhielt, gab 80,5 Proc. fixe fette Säuren, 12,5 Proc. Glycerin und 26 Proc. Barytsalze von den flüchtigen fetten Säuren.

Valeriansaures Lipyloxyd ist in dem Fett von Delphinus Phocaena, im Seehundsspeck und in dem Fett verschiedener Fische enthalten, aber es hat nicht in isolirter Gestalt dargestellt werden können. Chevreul entdeckte diese Verbindung in dem Fett von Delphinus Phocaena, schied durch Verseifung die eigenthümliche flüchtige Säure daraus ab, und erkannte diese als eine bis dahin unbekannte. Er nannte den daran reicheren Theil des Oels *Phocenine* und die Säure daraus *Acide phocenique*. Mehrere Jahre nachher wurde die Valeriansäure entdeckt, und beim Studium dieser Säure legte Dumas dar, dass sie dieselbe Säure sei, wie die, welche Chevreul Phocensäure genannt hatte, was noch eine weitere Bestätigung dadurch gewann, dass Chevreul diese Säure auch in den Beeren von Viburnum Opulus gefunden hatte, welche, wie später damit angestellte Versuche zeigten, und wie ich bereits bei dieser Säure anführte, Valeriansäure ist.

Chevreul erhielt sein Phocenin aus dem angeführten Delphinfett ganz auf dieselbe Weise, wie das Butyrin aus dem Elain der Butter. Er fand es zusammengesetzt aus Margarin, Olein und valeriansaurem Lipyloxyd, und er bekam ungefähr ⅓ vom Gewicht des Delphinöls. Das specif. Gewicht war 0,954 bei + 17°. Es hat einen widrigen Geruch, der sich dem der Valeriansäure nähert, von der es auch schwach sauer ist, aber diese freie Säure kann durch Talkerdehydrat weggenommen werden.

Eigenthümliche Verbindungen des Lipyloxyds mit den übrigen flüchtigen fetten Säuren konnten noch nicht abgeschieden oder auch nur concentrirt werden.

Verwandlungen des Lipyloxyds. a) *Mit Wasser in dem Augenblicke, wo es aus seinen Verbindungen austritt.* Da-

bei vereinigen sich 2 Atome Lipyloxyd mit 4 Atomen Wasser, von denen drei als Wasserstoff und Sauerstoff damit in Verbindung treten, und das vierte chemisch gebundenes Wasser ausmacht, welches sich unter gewissen Umständen davon abscheiden lässt, so dass der eigentliche Körper, welcher dabei entsteht, von den Bestandtheilen von 2 At. Lipyloxyd und 3 At. Wasser ausgemacht wird. Er ist das schon oft angeführte Glycerin.

Glycerin. Es wird erhalten, wenn man Oel oder Fett durch Erhitzen mit Bleioxyd verseift, wobei eine geringe Portion Wasser hinzugesetzt und unaufhörlich erneuert wird, sobald es abzudunsten anfängt. Das Bleioxyd vereinigt sich mit den fetten Säuren zu Bleisalzen, und das Lipyloxyd mit Wasser zu Glycerin. Der Zusatz des Wassers hat den doppelten Endzweck, die Abscheidung des Lipyloxyds durch dessen Verwandlung zu erleichtern, und durch sein Verdunsten ein zu hohes Steigen der Temperatur in der Masse zu verhindert. Die Glycerinlösung wird von dem pflasterähnlichen Bleioxydsalze abgegossen, dieses durch Kneten mit siedendem Wasser ausgewaschen, das Waschwasser der Lösung des Glycerins zugesetzt, dann ein Strom Schwefelwasserstoff durchgeleitet, welcher Bleioxyd ausfällt, welches in einer gewissen Quantität von dem Glycerin aufgelöst wird, die Lösung filtrirt und im Wasserbade verdunstet.

Wird das Oel oder Fett mit Kalihydrat verseift, so fällt man die fetten Säuren aus der Lösung mit Schwefelsäure aus, die im schwachen Ueberschuss zugesetzt wird, filtrirt die Flüssigkeit ab, sättigt sie genau mit kohlensaurem Kali oder mit kohlensaurer Kalkerde, verdunstet im Wasserbade bis zur Trockne und zieht aus dem Rückstande das Glycerin mit Alkohol von 0,833 specif. Gewicht, oder am besten mit wasserfreiem Alkohol aus. Nach der Verdunstung des Alkohols bleibt das Glycerin in Gestalt eines dicken Syrups zurück.

Man kann das Oel oder das Fett auch durch Kalkmilch verseifen, wenn man davon eine hinreichende Quantität anwendet. Die Kalksalze der fetten Säuren sind in der Flüssigkeit unauflöslich und werden daher abgeschieden, wodurch man eine Lösung von Glycerin und freier Kalkerde erhält. Dann versetzt man sie mit verdünnter Schwefelsäure, bis sie schwach sauer reagirt, nimmt diese schwache Reaction durch einen Zu-

satz von fein geriebener kohlensaurer Kalkerde wieder weg, filtrirt und verdunstet die Flüssigkeit im Wasserbade, worauf man das zurückgebliebene Glycerin in Alkohol auflöst, wobei ein wenig Gyps zurückbleibt.

In den Stearinlichter-Fabriken kann man sich das Glycerin in grofser Menge und zu einem geringen Preise verschaffen, weil es durchaus keine Anwendung hat. Es wird hier durch Verseifung mit Kalkhydrat gebildet, und wird dabei als eine braungelbe Lösung erhalten, welche gereinigt werden muss. Die Lösung wird bis zur Syrupdicke verdunstet und darauf in einer offenen Schale bis zu + 120° bis + 130° erhitzt. Nach dem Erkalten hat man einen braungelben, dickflüssigen Syrup, welcher in der 4- bis 5fachen Gewichtsmenge des stärksten Alkohols aufgelöst wird, wobei schwefelsaure Salze zurückbleiben, wodurch die Lösung trübe erhalten wird. Man lässt sie dann in einer verschlossenen Flasche sich klären, was häufig sehr langsam geschieht. Das Klare wird abfiltrirt und der Alkohol daraus abdestillirt. Der braune Syrup wird in Wasser aufgelöst, die Lösung mit feingeriebenem Bleioxyd digerirt, bis eine kleine herausgenommene Probe ausweist, dass sich Bleioxyd in der Flüssigkeit aufgelöst hat, worauf man sie filtrirt und durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Der Zweck dieser letzteren Behandlung ist, das Glycerin von einer durch seine Verwandlung in der Luft hervorgebrachten Säure zu befreien, mit der das Bleioxyd ein in Wasser unlösliches basisches Salz bildet. Ist dieses gehörig ausgeführt worden, so hat die mit dem Schwefelwasserstoff ausgefällte Lösung nur noch einen unbedeutenden Stich in's Gelbe, und diese Farbe kann durch gut ausgewaschene Thierkohle ganz weggenommen werden, so dass die Lösung des Glycerins ganz farblos wird. Will man sie dann concentriren, ohne dass sie von Neuem sich färbt, so muss dies in einem gehörig luftleeren Raume über Schwefelsäure geschehen. In offener Luft färbt sie sich wieder, aber diese Zersetzung auf Kosten der Luft geht niemals sehr weit.

Die Eigenschaften des Glycerins sind zuerst sehr ausführlich von Chevreul studirt worden, und nachher hat Pelouze sehr wichtige Beiträge dazu geliefert.

Das Glycerin bildet nach dem Verdunsten im luftleeren Raume einen farblosen, dickflüssigen Syrup von zuckersüfsem

Geschmack. Nachdem es zwei Monate lang im luftleeren Raume über Schwefelsäure gestanden hatte, wurde sein specif. Gewicht = 1,28 bei + 15° gefunden. Beim Verdunsten in der Luft fängt es an, sich gelb und zuletzt braungelb zu färben. Ueber + 100° riecht es nach Leim, und dieser Geruch nimmt in dem Maafse zu, als die Temperatur höher steigt. Bei + 130° hat es alles Wasser verloren, aber nicht das damit chemisch verbundene Wasseratom, welches sich durch Wärme nicht austreiben lässt. Es verträgt + 150°, ohne dass es anfängt zerstört zu werden, aber es dunstet unaufhörlich ein nach Leim riechender Dampf davon ab, welcher von weggehendem Glycerin herrührt, und welcher sich an einem darüber gehaltenen Glase condensirt, worauf er einen Syrup bildet. In noch höherer Temperatur lässt sich ein Theil von dem Glycerin unverändert überdestilliren, während ein anderer Theil anfängt zerstört zu werden, indem sich die Temperatur fortwährend erhöht. Ob sich dabei wasserfreies Glycerin bildet, mit dessen Wasserdämpfen ein anderer Theil übergeht, ist nicht durch Unterbrechen der Destillation in einer geeigneten Epoche ausgemittelt worden. Aber zu einer gewissen Zeit der Operation wird der Rückstand mit Aufblähen zerstört, welches bewirkt, dass die Masse übersteigt und Acrol entwickelt wird, begleitet von einer sauren Flüssigkeit, welche Acrolsäure enthält. In der Retorte bleibt Kohle zurück. Das Glycerin löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser und in Alkohol auf, aber in Aether ist es unauflöslich. Sein Syrup löst eine Menge Salze auf, welche sich erst durch wasserfreien Alkohol daraus wieder abscheiden lassen.

Chevreul kam bei seiner Bestimmung der Zusammensetzung des Glycerins den richtigen procentischen Zahlen sehr nahe, aber aus Mangel an einem Ausgangspunkt für die Berechnung des Atomgewichts konnten die Atome der Grundstoffe nicht richtig bestimmt werden. Einen solchen Ausgangspunkt fand Pelouze in der Verbindung des Glycerins mit Schwefelsäure, und in dem Glycerin, welches durch Erhitzen bis zu + 125° von allem freien Wasser befreit worden war. Seine später wiederholten Analysen bestätigen seine älteren, so dass man die Zusammensetzung des Glycerins als sicher bekannt ansehen kann. Es besteht aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	6	43,419	6	39,174
Wasserstoff . .	14	8,415	16	8,677
Sauerstoff. . . .	5	48,166	6	52,149

Atomgewicht = 1038,08 . $C^6H^{14}O^5$ = $\dddot{G}$ly. Das wasserhaltige ist $\dot{H}$ + $\dddot{G}$ly., es hat 1150,56 Atomgewicht und enthält 9,776 Proc. Wasser.

Das Glycerin hat eine bestimmte Neigung sich mit Salzbasen zu vereinigen, aber diese Verbindungen sind noch gar nicht studirt worden. Schon Scheele machte die Beobachtung, dass es sich mit Kalihydrat und mit Bleioxyd vereinigt, und Chèvreul, dass es die Hydrate von Baryterde, Strontianerde und Kalkerde in Menge auflöst und damit Lösungen bildet, die durch Kohlensäure nicht gefällt werden, aber woraus Alkohol die Verbindung des Glycerins mit der Erde ausfällt. Das Glycerin löst Kupferoxyd mit grüner Farbe auf. In diesen Verhältnissen ist das Glycerin dem gewöhnlichen Zucker ähnlich.

Pelouze machte die Entdeckung, dass es sich mit Schwefelsäure und mit Phosphorsäure vereinigen kann zu gepaarten Säuren, welche Basen sättigen. Ein Atom Glycerin vereinigt sich mit 2 At. Schwefelsäure, und diese Säure sättigt 1 At. Basis; kommt aber dann ein Ueberschuss von dieser Basis hinzu, so scheidet sich das Glycerin ab, indem sich das zweite Atom Schwefelsäure mit der zugesetzten Base vereinigt. Dieses Verhalten ist also viel mehr einem zweifach-schwefelsauren Glycerin ähnlich, als einer gepaarten Schwefelsäure. Dagegen ist das Verhalten mit Phosphorsäure ein ganz anderes. Ein Atom Glycerin vereinigt sich mit 1 At. Phosphorsäure, und diese behält ihre Eigenschaft, durch 2 At. von einer anderen Basis gesättigt zu werden, ohne dass sich das Glycerin davon abscheidet. In dieser Verbindung verhält sich also das Glycerin ganz wie ein Paarling. Dasselbe Verhalten werden wir beim Aethyloxyd, Methyloxyd u. s. w. wieder finden.

Glycerinschwefelsäure wird erhalten, wenn man 1 Thl. Glycerin, nachdem das Wasser bei + 130° daraus entfernt worden ist, in 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure auflöst. Das Gemische erhitzt sich sehr stark, ohne dass jedoch das Glycerin zerstört wird. Sobald das Gemische erkaltet ist, verdünnt

man es mit Wasser und sättigt die Säure mit kohlensaurer Kalkerde, wobei sich Gyps abscheidet und glycerinschwefelsaurer Kalk in der Lösung zurückbleibt. Bei dieser Sättigung darf keine Wärme angewandt werden. Die Lösung wird von dem Gyps abfiltrirt, im Wasserbade verdunstet, und der Gyps, welcher sich dabei noch abscheidet, entfernt. Nach der Verdunstung bis zur Syrupdicke wird das Liquidum an einen kühlen Ort gestellt, wo dann glycerinschwefelsaurerer Kalk in Krystallen daraus anschiefst.

Das Kalksalz wird in Wasser aufgelöst und mit einer Lösung von Oxalsäure bis zur genauen Ausfällung der Kalkerde vermischt. Die Glycerinschwefelsäure bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst und diese kann dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure concentrirt werden. Aber dieses kann nicht weiter als bis zu einem gewissen Grade geschehen, von dem das specifische Gewicht noch nicht bestimmt worden ist. Wird dieser Grad überschritten, so fängt die Säure an, Glycerin abzuscheiden, selbst wenn die Concentrirung bei 0^0 versucht wird. Das Wasser wirkt hier als Basis, und man erhält 1 At. Glycerin und 2 At. wasserhaltiger Schwefelsäure in der Flüssigkeit. Wenn dagegen die concentrirte Schwefelsäure das Lösungsmittel ist, z. B. bei der Bereitung der Glycerinschwefelsäure, wo kein freies Wasser vorhanden ist, so befindet sie sich in ihrem höchsten Grade von Concentration, ohne dadurch abgeschieden zu werden.

In dem Grade von Concentration, welchen die Glycerinschwefelsäure aushalten kann, ist sie ein farbloses Lipuidum, welches sehr sauer schmeckt und welches die Salze von Baryt nicht fällt.

Nach Pelouze's Analyse des Kalksalzes besteht die höchst concentrirte Säure aus 1 At. schwefelsaurem Glycerin und 1 At. wasserhaltiger Schwefelsäure $= \ddot{\text{G}}\text{ly}\dddot{\text{S}} + \dot{\text{H}}\dddot{\text{S}}$, worin das Wasseratom beim genauen Sättigen der Säure gegen Basen ausgewechselt wird.

Diese Säure löst kohlensaure Basen mit brausender Entwickelung von Kohlensäure auf, und wird dadurch zu glycerinschwefelsauren Salzen neutralisirt, deren Zusammensetzung durch die Formel $\ddot{\text{G}}\text{ly}\dddot{\text{S}} + \dot{\text{R}}\dddot{\text{S}}$ ausgedrückt wird. Sie sind im Allgemeinen leicht löslich in Wasser und zeichnen sich

durch einen sehr bitteren Geschmack aus. Erhitzt man sie gelinde mit den Hydraten unorganischer Basen, so wird das Glycerin ausgetrieben und 2 At. schwefelsaures Salz gebildet. Dies geschieht auch leicht mit stärkeren kohlensauren Basen, weshalb es eine gewisse Vorsicht bei der Bereitung erfordert, wenn sie nicht wieder zerstört werden sollen. Von diesen Salzen ist nur das folgende untersucht worden:

Glycerinschwefelsaure Kalkerde, $\dot{C}a\dddot{S} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Gl}y\dddot{S}$, bereitet nach dem oben angegebenen Verfahren, schiefst erst aus einer bis zur Syrupdicke in der Wärme concentrirten Lösung in farblosen prismatischen Nadeln an, die sich in weniger als in gleichen Theilen Wasser lösen, aber unlöslich in Alkohol und in Aether sind. Das Salz verträgt eine Temperatur bis zu $+ 140^0$, ohne sich zu zersetzen, aber darüber fängt es an zerstört zu werden, wobei es Acrol und schweflige Säure giebt, während ein kohliger Rückstand bleibt, welcher in der Luft mit Zurücklassung von Gyps verbrennt.

Wird eine Lösung von 1 Atomgewicht dieses Salzes in Wasser in der Kälte mit 1 Atomgewicht Barythydrat vermischt, so scheidet sich Kalkhydrat ab; wird aber dann die Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, so bleiben 1 At. schwefelsaurer Baryt, 1 At. schwefelsaurer Kalk und 1 At. Glycerin zurück, welches letztere von wenig Wasser, oder am besten von Alkohol aufgelöst wird.

Glycerinphosphorsäure wird erhalten, wenn man gleiche Theile feines Pulver von verglaster Phosphorsäure und Glycerinhydrat, getrocknet bei $+ 130^0$, vermischt. Die Säure wird mit Entwickelung von Wärme aufgelöst, welche, wenn die Masse eine Quantität von ungefähr 30 Grammen ausmacht, über $+ 100^0$ gehen kann. Nachdem sich die Säure aufgelöst hat, wird die Masse mit Wasser verdünnt und die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so lange sich dabei noch Kohlensäuregas entwickelt; was dann noch an einer völligen Neutralität fehlt, wird durch Hinzutropfen von Barythydrat erreicht. Die Lösung wird dann vom phosphorsauren Baryt abfiltrirt, durch Verdunsten concentrirt und das Salz darauf durch Alkohol ausgefällt, welcher vielleicht frei gebliebenes Glycerin aufgelöst zurückhält. Aus dem in Wasser wieder aufgelösten Salze wird die Baryterde genau durch verdünnte

Schwefelsäure ausgefällt, wobei die Glycerinphosphorsäure allein in der Lösung bleibt.

Man kann die Lösung des Barytsalzes auch mit acetylsaurem Bleioxyd ausfällen und den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff in Wasser behandeln.

Die Glycerinphosphorsäure verträgt eine bedeutende Concentrirung, wenn diese zuerst in gelinder Wärme und darauf im luftleeren Raume ausgeführt wird, wobei sie, nach Gobley, dick und zähe wird, aber sie wird nicht krystallisirt erhalten. Erhitzt man sie im concentrirten Zustande, so bilden sich in der Flüssigkeit Glycerin und freie Phosphorsäure. Die concentrirte Säure ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Sie ist farblos und schmeckt scharf und rein sauer. Sie besteht nach der Analyse des Barytsalzes von Pelouze, so wie auch von Gobley, aus 1 At. Glycerin und 1 At. wasserhaltiger Phosphorsäure $= \ddot{G}ly\,\ddot{\ddot{P}} + 2\dot{H}$.

Die *glycerinphosphorsauren Salze* werden durch Sättigen der Säure mit einer Basis gebildet, oder durch doppelte Zersetzung des glycerinphosphorsauren Baryts mit schwefelsauren Salzen. Sie bestehen aus 1 At. neutralem phosphorsauren Salz, gepaart mit 1 At. Glycerin $= \dot{R}^2\ddot{\ddot{P}} + \ddot{G}ly$. Sie sind leicht löslich in Wasser, aber unauflöslich in Alkohol, so dass sie durch diesen aus ihrer Lösung in Wasser ausgefällt werden.

Glycerinphosphorsaure Kalkerde, $\dot{C}a^2\ddot{\ddot{P}} + \ddot{G}ly$, wird durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kalk erhalten. Wird die Lösung im beständigen Sieden verdunstet, so setzt sich das Salz bis auf dem letzten Tropfen in feinen Krystallschuppen ab. Ueberlässt man die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so wird es amorph erhalten. Es verträgt $+ 170^0$ ohne zersetzt zu werden. Es ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, aber es hat die Eigenschaft, daraus in Krystallschuppen gefällt zu werden, wenn man die Lösung bis nahe zum Sieden erhitzt, worauf es sich jedoch beim Erkalten wieder auflöst. Diese Eigenschaft hat es gemein mit ätherphosphorsaurem Kalk, welchen wir weiter unten kennen lernen werden. Das Salz besteht, nach Pelouze's Analyse, aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	17,05	6	17,06
Wasserstoff	3,45	14	3,32
Sauerstoff	18,45	5	18,96
Phosphorsaurem Kalk .	60,50	1	60,66

$= \dot{C}a^2\dddot{\bar{P}} + \ddot{G}ly$. Wird dieses Salz mit einem Zusatz von freiem Kali verdunstet, so erhält man ein Gemenge von $\dot{C}a^3\dddot{\bar{P}} + \dot{K}^2\dddot{\bar{P}}$ und freiem Glycerin, welches mit Alkohol ausgezogen werden kann.

Glycerinphosphorsaures Bleioxyd, $\dot{P}b^2\dddot{\bar{P}} + \ddot{G}ly$, wird aus der Auflösung des Baryt- oder Kalksalzes durch acetylsaures Bleioxyd niedergeschlagen. Es ist jedoch nicht ganz unlöslich in Wasser, und enthält Wasser, was nicht bei + 120° daraus weggeht.

Die Glycerinphosphorsäure kommt natürlich gebildet in dem Eigelb vor, worin sie von Gobley mit Natron und mit Ammoniumoxyd verbunden, entdeckt worden ist.

Glycerintartrylsäure und *Glycerintraubensäure* werden nach meinen Versuchen erhalten, wenn man 1 Atomgewicht von dem vor dem Wägen bei + 130° vom Wasser befreiten Glycerin mit 2 Atomgewichten grobem Pulver völlig trockener Tartrylsäure oder völlig fatiscirter Traubensäure vermischt und damit ungefähr bis zu + 150° erhitzt. Dabei fängt die Säure an sich mit Gasentwickelung, welche an jedem Korn bemerkt wird, aufzulösen, und diese Gasentwickelung dauert fort, bis sich alle Säure aufgelöst hat; sie indessen rührt nur von Wassergas her, indem 1 At. Wasser von dem Glycerin und 1 At von der Säure weggeht, so dass daraus entsteht $\ddot{G}ly\,\overline{T}r + \dot{H}\overline{T}r$ oder $\ddot{G}ly\,\overline{U}v + \dot{H}\overline{U}v$. Wenn alle Gasentwickelung aufgehört hat, so fliefst die Lösung ruhig, sie ist etwas braungelb und verträgt nun, ohne weitere Veränderung, bis zu + 158° und selbst noch etwas darüber erhitzt zu werden. Nach dem Erkalten bleibt sie durchsichtig und sie erstarrt dabei zu einer weichen Masse, welche Eindrücke vom Nagel annimmt, und welche, wenn man das Ende eines erwärmten Glasstabes darin befestigt, sich zu Fäden spinnen lässt. Sie hat einen schwachen, rein sauren Geschmack, keinen Geruch, wird feucht in der Luft und zerfliefst zu einem dicken Syrup, löst sich leicht in Was-

ser und in Alkohol, aber nicht in Aether. In syrupdicker Lösung erhält sie sich, und wenig gugesetztes Kali, kohlensaures oder acetylsaures, giebt keinen Niederschlag von einem sauren Kalisalze. Wird aber die Säure auf einmal in mehr Wasser aufgelöst, so zersetzt sie sich partiell, indem Glycerin und freie Säure abgeschieden werden, und dies findet noch mehr statt, wenn man die Lösung erwärmt. Durch Verdunsten und endliches Erhitzen bis zu + 150° wird die gepaarte Säure wieder hergestellt. Sie treibt Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien und Erden aus und bildet damit lösliche Salze, welche gummiähnliche Massen bilden, die sich nicht in Alkohol lösen, sondern dadurch aus ihrer Lösung in Wasser gefällt werden, wodurch man sie von Glycerin und von dem Salze der freien Säure befreien kann, welche bei der Behandlung mit Wasser entstanden sein konnten, im Fall sich das freie Salz nicht bei der Bildung absetzt. Diese Salze sind fast ganz geschmacklos. Die Verbindung mit einer Basis schützt diese Säuren nicht vor Zersetzung, wenn man sie viel in Wasser auflöst und die Lösung verdunstet, wobei die vorher neutrale Lösung des Salzes die Eigenschaft erhält, Lackmuspapier zu röthen. Nur das *Kalksalz* ist genauer untersucht worden. Ist die Säure in Wasser aufgelöst und wird die Lösung mit kohlensaurem Kalk gesättigt, so schlägt sich stets ein wenig tartrylsaurer oder traubensaurer Kalk nieder, herrührend von der Säure, welche durch die Wirkung des Wassers von dem Glycerin abgeschieden worden ist. Beim Verdunsten der neutralen Lösung setzt sich noch eine Portion freies Kalksalz in unregelmäfsigen Krystallen ab. Vermischt man die concentrirte Lösung mit Alkohol, so schlägt sich das Kalksalz in Gestalt eines dicken, käsigen Magma's nieder, welches sich beim Umschütteln überall an die Innenseite des Glases ansetzt und weich bleibt. Aber der Theil, welcher in der Alkohol-Flüssigkeit aufgeschlämmt bleibt, bedarf mehrere Tage um sich abzusetzen, worauf sich dann die Flüssigkeit klärt. Die glycerintartrylsaure Kalkerde fällt leichter nieder, und der Niederschlag davon ist oft durchsichtig. Löst man das gefällte Salz in sehr wenigem Wasser auf, und filtrirt die geringe Portion freien Kalksalzes ab, welches der Alkohol mit ausgefällt hatte, so bekommt man eine farblose Lösung, welche in gelinder Wärme Verdunstung verträgt, ohne zersetzt zu wer-

den, und dabei bleibt dann eine farblose glänzende Masse zurück, welche in dem Grade den Glanz und die Strahlenbrechung des Glases besitzt, dass man sie nicht sehen kann, die aber beim fortgesetzten Eintrocknen zerspringt und sich dann zu erkennen giebt. Wird das Salz dagegen in mehr Wasser aufgelöst, so setzt es beim Verdunsten freies Kalksalz in kleinen Krystallen ab, wodurch es sauer wird. Schüttelt man eine starke Lösung von diesem Salze mit Kalkhydrat, so fällt Alkohol aus der nach einigen Stunden filtrirten Flüssigkeit nur einige Flocken Kalkhydrat, und nach dem Verdunsten der davon abfiltrirten Flüssigkeit bleibt Glycerin zurück. Es ist also klar, dass sich das Glycerin hier, gleichwie mit der Schwefelsäure, eher wie eine Basis denn als Paarling verhält, weil es sowohl durch Wasser als auch durch überschüssige Basen abgeschieden wird. — Das Kalksalz besteht aus $\dot{Ca}\overline{U}v + \ddot{Gly}\overline{U}v + 3\dot{H}$, welches Wasser es nicht eher verliert, als bis es anfängt zersetzt zu werden, wobei kein Geruch nach Acrol bemerkt wird, sondern nur der gewöhnliche Geruch von Tartrylsäure oder Traubensäure. Es löst sich in Wasser nach allen Verhältnissen, aber es zerfliefst nicht.

Verwandlungen des Glycerins. 1. *Auf Kosten der Luft.* Das Glycerin erhält sich in aufgelöster Form sehr gut. Eine Lösung von 1 Thl. Glycerin in 4 Thln. Wasser kann sich ohne wesentliche Veränderung in einer verschlossenen Flasche mehrere Jahre lang erhalten, aber wenn es farblos war, so färbt es sich allmälig gelb und nachher braungelb. (Eine Flasche mit Glycerin, welche bei mir fünf Jahre lang gestanden hatte, hatte an der dem Tageslicht ausgesetzten Seite ein braungelbes Pulver abgesetzt, ähnlich dem braungelben Körper, welcher sich aus Pflanzenextracten absetzt.) Es hat sich dann in dem Glycerin eine geringe Quantität von einer Säure gebildet, welche daraus durch acetylsaures Bleioxyd niedergeschlagen wird. Digerirt man ein so aufbewahrtes Glycerin mit geschlämmtem Bleioxyd, bis die Lösung Bleioxyd aufgelöst enthält, so verschwindet die Farbe so, dass nur ein Stich in's Gelbe übrig bleibt. Aus dem gewaschenen Bleioxyd wird, wenn man es in Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt hat, ein gelber Körper aufgelöst, welcher nach dem Verdunsten braun und hart zurückbleibt. Alkohol löste davon nur einen geringen Theil auf, der gröfste Theil blieb darin unaufgelöst und wurde als

ein Kalksalz erkannt, herrührend von der Bereitung des Glycerins aus Talg mit Kalkhydrat. Dieses Kalksalz wurde in Wasser aufgelöst, die Lösung mit ein wenig freier Acetylsäure versetzt und mit acetylsaurem Bleioxyd gefällt, wodurch ein Niederschlag erhalten wurde, woraus sich nach dem Waschen durch Schwefelwasserstoff eine Säure abscheiden liefs, welche beim Verdunsten zu einer amorphen Masse eintrocknete, die sich in wasserfreiem Alkohol auflöste, mit Zurücklassung einer Spur von dem unzersetzen Kalksalze. Diese Säure ist sehr schwer löslich in Wasser und wird dadurch aus der concentrirten Lösung in Alkohol in Gestalt eines braunen Magma's niedergeschlagen. De Jongh fällte ein von ihm aus dem Leberthran der Fischgattung Gadus bereitetes Glycerin mit acetylsaurem Bleioxyd, zersetzte den gewaschenen Niederschlag in vielem Wasser durch Schwefelwasserstoff, und bekam dadurch eine Auflösung, woraus sich die Säure in Gestalt einer ölartigen Haut auf der Oberfläche absetzte, die zuletzt Tropfen bildete. Zuletzt blieb eine extractähnliche Masse zurück, die nicht mehr völlig löslich war, weder in Wasser noch in Alkohol, aber wohl in Kalilauge. Dieser saure Körper verdient genauer untersucht zu werden. In dem Glycerin bleibt ein gelber Körper aufgelöst, welcher nicht mehr durch acetylsaures Bleioxyd gefällt wird, der aber nach der Abscheidung des Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff durch Thierkohle weggenommen werden kann.

Wird das Glycerin beim Zutritt der Luft in der Wärme verdunstet, so färbt es sich wieder in Folge der Bildung desselben Körpers, so dass man es nur beim Verdunsten im luftleeren Raume ungefärbt erhalten kann. Aber nach de Jongh soll auch dann der gelbe Körper gebildet werden, welcher nicht durch acetylsaures Bleioxyd gefällt wird.

Döbereiner hat angegeben, dass, wenn man 6 bis 8 Theile Platinmohr, welcher vorher mit Sauerstoffgas gesättigt worden ist, mit 1 Theil Glycerin, welches bei + 120° getrocknet worden war, anrührt und das Gemisch im Sauerstoffgas stehen lässt, das Glycerin zuerst den Sauerstoff aus dem Platinmohr absorbirt unter Entwickelung von Wärme, und darauf das umgebende Gas. Während der ersten zwei Stunden geschieht die Absorption sehr rasch, und nach 6 bis 8 Stunden hat sich das Glycerin in eine Säure verwandelt, die in Wasser

löslich ist, und welche bei dem Verdunsten der Lösung syrupförmig zurückbleibt. Diese Säure schmeckt scharf sauer, und wird ihre Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul oder mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und erwärmt, so wird das Metall reducirt. Diese Säure ist nicht weiter untersucht worden. Lässt man das Glycerin mit dem Platin in dem Sauerstoffgase 7 bis 8 Tage lang stehen, so ist die Säure wieder zerstört und in Kohlensäure und in Wasser verwandelt.

2. *Durch Salzbilder. Chlor* wird nach Pelouze sehr schwierig von Glycerin absorbirt. Aber es wird Salzsäure gebildet, während ein chlorhaltiges Glycerin entsteht, welches nicht weiter untersucht worden ist. Eine geringe Portion Glycerin, welche mehrere Monate lang in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche gestanden, hatte den gröfsten Theil des Chlorgases in Salzsäuregas verwandelt. Wurde dann der auf dem Boden der Flasche befindliche Syrup mit wenig Wasser verdünnt, so schieden sich weifse Flocken daraus ab, welche einen ätherartigen aber unangenehmen Geruch besafsen. Aufserdem hatten sie einen anfangs sauren, hintennach bittern und widrigen und zusammenziehenden Geschmack. Von Alkohol wurden sie leicht aufgelöst.

Brom wird von Glycerin mit Wärme-Entwickelung aufgelöst, und wenn so viel Brom hinzugesetzt worden ist, als das Glycerin auflösen kann, so scheidet sich beim Vermischen der Lösung mit Wasser ein ölartiger Körper ab, welcher einen angenehmen ätherischen Geruch besitzt. Die darüber stehende Flüssigkeit ist stark sauer von Bromwasserstoffsäure. Der ölartige Körper besteht, nach Pelouze's Analyse, aus $C^{12} H^{20} Br^{4} O^{10}$. Beim Behandeln desselben mit Alkali entsteht ein Bromür von dem Radical des Alkali's und ein Salz von einer neuen Säure, welche nicht untersucht worden ist.

Jod wird reichlich von Glycerin aufgelöst, aber es scheint keine Verwandlung desselben zu bewirken.

3. *Durch oxydirende Säuren.* Von Salpetersäure wird das Glycerin in gelinder Wärme zersetzt, indem unter Entwickelung von Stickoxydgas und Kohlensäuregas Oxalsäure gebildet wird.

Schwefelsäure und zweifach-chromsaures Kali oder *Mangansuperoxyd* entwickeln, wenn man sie mit einer Lösung von Glycerin destillirt, Kohlensäuregas, während Formylsäure in Menge überdestillirt.

4. *Durch Erhitzen mit Kalihydrat* im Ueberschuss, bis die Masse wieder weifs geworden ist, werden Kalisalze von Formylsäure, Acetylsäure und einer eigenthümlichen Säure, der Acrolsäure, gebildet, deren Bildung das Glycerin auch bei der trockenen Destillation veranlasst, und welche im Folgenden beschrieben werden soll. Werden die Kalisalze mit einer etwas verdünnten Schwefelsäure destillirt, so gehen diese Säuren über, aber nach Acrol riechend.

5. *Durch trockene Destillation.* Ich habe angeführt, dass die Lipyloxyd-Verbindungen, wenn man sie trocken destillirt, ein flüchtiges Oel von einem durchdringenden Geruch hervorbringen, welches Acrol genannt worden ist. Dieses flüchtige Oel wurde zuerst von Brandes beschrieben, welcher ihm den Namen gab von acris, scharf, und oleum. Darauf ist es bald *Acrol* bald *Acrolein* genannt worden. Pelouze fand, dass es sich bei der trockenen Destillation der glycerinschwefelsauren Salze bildet, und Redtenbacher, welcher zu erkennen suchte, woraus das Acrolein bei der trockenen Destillation der Oele seinen Ursprung nehme, glückte es darzulegen, dass es dabei aus dem Lipyloxyd und dem Glycerin gebildet wird. Brandes theilte mir eine Probe von seinem Acrol mit, und durch einige damit angestellte Versuche zeigte ich dann, dass es ganz andere Eigenschaften besafs, als flüchtige Oele, dass es derselben Klasse von flüchtigen Körpern anzugehören schien, wie Aldehyd, eins von den Verwandlungsproducten des Alkohols, welches einen ähnlichen durchdringenden Geruch besitzt, und dass es sich durch kaustisches Ammoniak aus den flüchtigen Oelen ausziehen lässt, womit es bei der Destillation gemengt erhalten wird, dass es sich aber durch das Ammoniak so rasch in ein Ammoniumoxydsalz umsetzt, dass es sich durch Säuren nicht wieder daraus herstellen lässt, wie dies der Fall mit Aldehyd ist. Dies war alles, was über diesen Körper bekannt war, als Redtenbacher seine Untersuchung darüber vornahm.

Er fand, dass das Glycerin am Ende der Destillation Acrol liefert, aber dies in einem sich so stark aufblähenden Zustande, dass die Masse unvermeidlich überstieg. Dies ist dagegen nicht der Fall mit glycerinschwefelsauren oder mit den glycerinphosphorsauren Salzen, die er daher am zweckdienlichsten fand.

Acrol. Es wird, nach Redtenbacher, auf dem kürzesten Wege bereitet, wenn man das von freiem Wasser befreite Glycerin in einer Retorte mit einem gleichen Atomgewicht oder mit mehr wasserfreiem zweifach-schwefelsaurem Kali oder mit im Ueberschuss hinzugesetzter verglaster Phosphorsäure vermischt und bis zur trockenen Destillation erhitzt. Die Hitze muss gut regiert werden können, damit die Masse, welche grofse Neigung hat sich aufzublähen, an dem Uebersteigen verhindert werden kann. Sowohl das saure schwefelsaure Kali als auch die Phosphorsäure bringen eine gleiche Quantität von Acrol hervor, aber das erstere giebt zugleich schweflige Säure, die indessen, wie wir sehen werden, nicht wesentlich die Reinigung des Acrols verhindert.

Zur Aufnahme des Destillats wird die Retorte mit einer wohl anlutirten tubulirten Vorlage versehen, durch deren Tubulus die flüchtigeren Producte in einen gewöhnlichen Kühlapparat von Glas geführt werden, worin das Wasser so kalt wie möglich erhalten wird. Die Spitze des Kühlrohrs wird mittelst eines Korks in eine Flasche mit zwei Hälsen dicht eingesteckt, deren zweiter Hals mit einem Kork versehen ist, durch welchen ein Gasableitungsrohr eingesteckt worden ist. Diese Flasche wird mit einem mit Eis vermischten Wasser umgeben. Ungeachtet dieser Vorsichtsmaafsregeln lässt sich das Acrol doch nicht völlig condensiren, sondern es folgt in abgedunsteter Gestalt den weggehenden Gasen. Sein widriger Geruch und seine Wirkungen auf die Augen, Nase und auf das Athmen sind so heftig und unerträglich, dass, wenn es in den Raum des Laboratoriums ausströmt, es bald unmöglich wird, darin zu bleiben. Das weggehende Gas muss daher in die freie Luft durch eine Röhrenleitung ausströmen gelassen werden, oder in einen vorher zusammengedrückten Luftballon oder in eine Flasche, welche starkes kaustisches Ammoniak enthält, wodurch der Geruch des Acrols sogleich verschwindet

In der Vorlage sammeln sich zwei Schichten von Flüssigkeiten an, von denen die obere eine Lösung von einer geringen Quantität eines weniger flüchtigen Oels in Acrol ist, und die untere eine gesättigte Lösung von Acrol in Wasser bildet, sauer durch eine daraus entstandene Säure, die Acrolsäure, und, wenn man zur Bereitung saures schwefelsaures Kali ange-

wandt hat, durch schweflige Säure. Gegen das Ende der Destillation kann man aus der tubulirten Vorlage, wenn man sie mit warmem Wasser umgiebt, alles darin angesammelte Acrol durch den Kühlapparat in eine Flasche abdestilliren. Geschieht dies nicht, so vermischt man den Inhalt der Vorlage mit dem, was sich in der Flasche angesammelt hat. Zur Sättigung der Säuren in dem Wasser setzt man nun frisch durch Kalihydrat gefälltes, wohl ausgewaschenes, aber noch feuchtes Bleioxyd hinzu, verschliefst die Flasche luftdicht und lässt sie stehen, bis das Bleioxyd die Säuren gesättigt hat; dann setzt man die eine Oeffnung der Flasche auf gewöhnliche Weise mit einem Kühlapparat in Verbindung, vereinigt die Spitze des Kühlrohrs luftdicht mit einer Flasche, und erhält das Wasser in dem Kühlapparate fortwährend eiskalt. Dann wird die Flasche, welche das Acrol-Gemische enthält, mit einem Wasserbade umgeben. Redtenbacher schreibt vor, aus dem Apparate vor der Destillation die Luft durch Kohlensäuregas auszutreiben, damit die Destillation in einer Atmosphäre von diesem Gas geschieht, weil das Acrol sonst Sauerstoffgas absorbirt und sich dadurch, so weit dieses reicht, verwandelt. Das Wasser in dem Bade wird erwärmt, wobei das Acrol bald anfängt überzudestilliren, und es ist schon völlig übergegangen, ehe das Wasser in dem Bade siedend heifs geworden ist, so dass sehr wenig Wasser mitfolgt. Aber das mitgefolgte Wasser muss weggenommen werden, was durch Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium geschieht, und dieses muss vor dem Schmelzen mit ein wenig starker Salzsäure übergossen worden sein, damit alle freie Kalkerde gesättigt worden ist, weil sonst der Ueberschuss von Kalkerde die Verwandlung eines Theils vom Acrol veranlasst. Die Chlorcalciumstücke können vorher in die Flasche gelegt werden, in welche das Acrol abdestillirt wird, damit man nicht bei ihrem Einbringen in die Flasche dieselbe nachher zu öffnen und sich dem Dampfe desselben auszusetzen braucht.

Bei dieser Destillation erhält man mehr Acrol, als auf der sauren Flüssigkeit schwamm, weil das, was diese aufgelöst hatte, ebenfalls übergeht. Aber dennoch ist die Ausbeute davon immer nur gering, wenn man sie mit der angewandten Quantität Glycerin vergleicht. In der Flasche, woraus das Acrol abdestillirt worden ist, bleibt das flüchtige Oel auf der

Lösung von acrolsaurem Bleioxyd schwimmend zurück. Das mit Chlorcalcium getrocknete Acrol wird rectificirt in einem kleineren Destillations-Apparate, welcher vorher mit Kohlensäuregas gefüllt worden ist, und dann in kleinen, ganz angefüllten Flaschen aufbewahrt, am besten in vor der Lampe ausgeblasenen Röhren, welche nach der Füllung durch Zublasen des Halses verschlossen werden können.

Das Acrol hat folgende Eigenschaften: Es ist ein klares, dünnflüssiges, farbloses Liquidum, welches stark das Licht bricht. Sein Geruch ist im hohen Grade stechend, und greift Nase und Augen in einer Weise an, dass es kaum zu ertragen ist. Ein oder zwei Tropfen Acrol, in einem Zimmer ansgeschüttet, reizen die Augen aller darin vorhandenen Personen zu Thränen. Setzt man sich häufiger dem Dampf desselben aus, so werden die Augen auf mehrere Tage entzündet, und durch starke Acroldämpfe fällt man leicht in Ohnmacht. Aber nachdem diese Symptome vorübergegangen sind, so lassen sie im Uebrigen keine übele Folgen auf die Gesundheit zurück. Der Geschmack ist höchst brennend. Das Acrol ist leichter als Wasser, aber sein specifisches Gewicht ist noch nicht genau bestimmt worden. Sein Siedepunkt ist $+52^{0}$. Von Wasser wird es aufgelöst. 40 Thle. luftfreies Wasser lösen 1 Thl. Acrol bei $+15^{0}$ auf. Lufthaltiges Wasser löst mehr auf, weil es eine Portion davon in Acrolsäure verwandelt auf Kosten des Sauerstoffgases in dem Luftgehalte. Die Lösung in luftfreiem Wasser ist neutral, aber sie fängt sehr bald an, in Berührung mit Luft sauer zu reagiren. Sie hat den Geruch und Geschmack des Acrols. Vermischt man sie mit einer gröfseren Quantität luftfreien Wassers, so dass dadurch der Geruch schwach wird, so ist er nicht unangenehm. Die Lösung absorbirt rasch Sauerstoffgas aus der Luft, und sie wird dann sauer von Acrolsäure. Das Acrol lässt sich mit wasserfreiem Alkohol und mit Aether nach allen Verhältnissen vermischen.

Es besteht, nach Redtenbacher's Analysen, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	6	64,330
Wasserstoff . .	8	7,125
Sauerstoff . . .	2	28,545

Atomgewicht = 700,64 . $C^6H^8O^2$. Redtenbacher fand das specifische Gewicht des Acrols in Gasform = 1,85. Berechnet nach einer Condensation der 16 einfachen Volumen zu 4, erhält man 1,9355. Das Acrol entsteht aus dem Glycerin durch den Austritt von 3 Atomen Wasser, denn $C^6H^{14}O^5 - H^6O^3 = C^6H^8O^2$. Aus dem Lipyloxyd wird es bei der Destillation der Verbindungen desselben mit fetten Säuren dadurch gebildet, dass sich 2 Atome Lipyloxyd zu 1 Atom Acrol vereinigen, welches eine polymerische Modification von dem Lipyloxyd ist, den procentischen Zahlen nach gleich zusammengesetzt, aber von doppelt so grofsem Atomgewicht.

Das Acrol geht, nach Redtenbacher, keine chemische Verbindungen ein, ohne dabei verwandelt zu werden. Nur aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln wird es unverändert wieder erhalten.

Verwandlungen des Acrols. α) Durch *Aufbewahrung.* Wird das Acrol lange Zeit aufbewahrt, selbst in einer zugeschmolzenen Flasche, so geht es allmälig in einen weifsen, flockigen Körper über, welcher, wenn er sich in gröfserer Menge gebildet hat, zu einer voluminösen Masse zusammensintert. Dieser Körper ist von Redtenbacher *Disacryl* genannt worden. Aber da ein Name, welcher sich mit *yl* endigt, ein zusammengesetztes Radical bedeutet, so habe ich geglaubt, die Endigung umändern zu müssen in

Disacron. Dieser Körper wird aus dem Acrol unter den verschiedensten Umständen gebildet: in verschlossenen Gefäfsen ohne Zutritt eines anderen fremden Körpers; in der Luft; in einer Lösung in Wasser, woraus er sich dann niederschlägt, u. s. w.

Nach dem völligen Auswaschen und Trocknen ist das Disacron ein feines, weifses leichtes Pulver, geruch- und geschmacklos, und wird beim Reiben stark elektrisch. Es verträgt + 100°, ohne zu schmelzen, aber sein Verhalten in noch höherer Temperatur ist nicht untersucht worden. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, so wie in verdünnten Säuren und Alkalien. Schmilzt man es aber mit Kalihydrat, so löst es sich darin auf, und aus der dann in Wasser aufgelösten Masse fällen Säuren weifse Flocken. Es besteht, nach Redtenbacher's Analyse, aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	60,706	10	60,651
Wasserstoff . .	7,460	14	7,053
Sauerstoff . . .	31,834	4	32,296

Diese Berechnung weicht jedoch in dem Wasserstoffgehalte zu sehr von dem gefundenen Resultate ab, als dass auf die Berechnung einiger Werth gelegt werden könnte, welche Redtenbacher auf die Vermuthung gründet, dass die Bildung des Disacrons dadurch stattfinden sollte, dass 2 At. CH durch Oxydation von 2 At. Acrol austreten, wodurch 1 At. Disacron gebildet werde. Aber in diesem Falle sieht man nicht ein, wie das Disacron gebildet werden kann, wenn sich das Acrol in einer zugeblasenen Flasche befindet, worin nur eine kleine Luftblase zurückgeblieben ist, und wobei sich keine freie Säure und kein Gas bildet.

In einem Falle erhielt Redtenbacher bei der freiwilligen Umsetzung des Acrols einen anderen Körper, im Ansehen dem vorhergehenden ähnlich, aber von anderen Eigenschaften, welcher *Disacronharz* genannt werden kann. Er ist im lufttrockenen Zustande ein weifses Pulver, welches bei + 100° schmilzt zu einem klaren, gelblichen Liquidum, und welches darauf harzähnlich erstarrt. Es ist leicht zu Pulver zu zerreiben, unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol, Aether und kaustischem Alkali. Die Lösung in Alkohol giebt beim freiwilligen Verdunsten glänzende Schuppen, denen jedoch bestimmte krystallinische Eigenschaften fehlen. Die Lösung in Alkali wird beim Sättigen mit einer Säure milchig, ohne dass etwas niederfällt, aber in der Wärme backt das Abgeschiedene zusammen, so dass es sich abscheidet. Die Lösung in Alkohol reagirt sauer auf Lackmuspapier und fällt die Salze von Bleioxyd und von Kupferoxyd, wenn diese in Alkohol aufgelöst sind. Das Disacronharz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	66,103	20	66,341
Wasserstoff . .	7,390	26	7,164
Sauerstoff . . .	26,507	6	26,495

Aber auch hier enthält das gefundene Resultat mehr als ¼ Proc. Wasserstoff mehr als die Rechnung.

β) Durch *Oxydation*. Ueberlässt man eine Lösung von Acrol in Wasser dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so wird

Sauerstoffgas absorbirt und schon nach wenigen Augenblicken röthet die Lösung das Lackmuspapier. Gewöhnlich wird dabei die Flüssigkeit mehr oder weniger trübe von Disacron, welches sich gleichzeitig bildet und niederfällt, ohne dass die Verwandlungen von einander abhängig zu sein scheinen. Der Theil, welcher an der Oberfläche von der Luft berührt wird, oxydirt sich zu Säure, während ein anderer Theil weiter nach unten in der Flüssigkeit die Umsetzung in Disacron erleidet.

Durch die Oxydation wird eine von Redtenbacher zuerst entdeckte und beschriebene Säure gebildet, welche er *Acrylsäure* nannte, in welchem Namen wir aus den schon angeführten Gründen das *yl* in *on* umändern.

Acronsäure (Acidum acronicum). Diese Säure wird aus dem Acrol auch durch Oxydation auf andere Weise gebildet und kann dadurch in gröfserer Menge erhalten werden. Aber sie hält sich in sehr eingeschränkten Grenzen, so dass, während sie durch braunes Bleisuperoxyd gar nicht oxydirt wird und davon unverändert abdestillirt werden kann, ihre Verwandlung in einem Gemisch von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu weit geht, so dass man daraus mehr Acetylsäure als Acronsäure bekommt. Redtenbacher fand im Silberoxyd ein Oxydationsmittel, welches sich am besten eignet, um Acronsäure aus Acrol hervorzubringen.

Um der beschwerlichen Reinigung des Acrols zu diesem Zweck überhoben zu sein, so hat Redtenbacher folgende Bereitungsmethode der Acronsäure gegeben: Man destillirt Talg oder Oel, wodurch man acrolhaltige flüchtige Oele und fette Säuren in der Vorlage erhält. Das Destillat wird rectificirt, wobei man einen Kühlapparat von Glas anwendet und die Retorte oder den Kolben, woraus die Destillation geschehen soll, in ein Wasserbad stellt, dessen Wärme langsam erhöht wird, zuletzt bis zu + 60°. Das Acrol destillirt dann mit den flüchtigen Oelen über. Das Destillat wird mit Stücken von Chlorcalcium getrocknet und noch einmal rectificirt.

Darauf bringt man in eine Flasche mit zwei Hälsen trockenes Silberoxyd. Der eine Hals wird mit einem Kork verschlossen, durch welchen ein langes gerades Glasrohr geht, welches ½ Zoll unterhalb des Korks endigt, und um welches man in einer passenden Vorrichtung zerstofsenes Eis bringen kann. Der zweite Hals wird ebenfalls mit einem Kork verschlossen,

in welchen ein Welter'sches Sicherheitsrohr steckt. Durch dieses giefst man kleine Portionen von dem acrolhaltigen Oel nach einander in die Flasche. Wenn dieses mit dem Silberoxyd in Berührung kommt, so oxydirt sich das Acrol auf dessen Kosten zu Acronsäure, die sich mit unverändertem Silberoxyd zu einem Salz vereinigt. Dabei erhitzt sich das Gemisch, aber was sich dabei verflüchtigt, wird in dem langen, geraden, abgekühlten Rohre wieder condensirt, so dass es zurückfliefst. Zwischen jedem Zusatz von Acrol muss das Erkalten der Masse abgewartet werden. Das Silber wird reducirt, und die Flasche im Innern mit einem schwarzen, spiegelnden Ueberzug belegt. Das Silberoxyd muss im Ueberschuss angewandt, die Oeffnungen der Flasche, wenn alles Oel hineingekommen ist, wohl verschlossen und das Ganze einige Tage lang sich selbst überlassen werden, bis aller Geruch nach Acrol darin verschwunden ist. Ist dies endlich der Fall, so giefst man ein wenig Wasser in die Flasche, verbindet ihre eine Oeffnung mit einem Kühlapparate und destillirt die darin übrig gebliebenen flüchtigen Oele davon ab. Darauf wird die Masse mit siedendem Wasser vermischt, einige Augenblicke lang gekocht, um das neu gebildete schwer lösliche Silbersalz aufzulösen, und die Lösung siedend heifs filtrirt, worauf sie dann beim Erkalten acronsaures Silberoxyd in Krystallen absetzt. Die Mutterlauge wird wieder auf den ungelösten Rückstand gegossen, damit aufgekocht, und dieses so lange wiederholt, bis sie beim Erkalten nicht von Neuem Krystalle absetzt. Die zuletzt übrig bleibende Mutterlauge enthält noch eine Portion von dem Silbersalze aufgelöst, was aber nicht durch Verdunsten daraus erhalten werden kann. Man lässt sie daher zu Eis frieren, wobei sich das Salz daraus in feinen Krystallschuppen absetzt, die beim Aufthauen des Eises ungelöst bleiben.

Das aus der siedend heifsen Lösung angeschossene Salz bildet wallnussgrofse Drusen, welche aus kleinen, an den Enden abgerundeten, vierseitigen Prismen zusammengesetzt sind. Es ist noch nicht frei von flüchtigem Oel, aber es kann nicht ohne grofsen Verlust aus siedendem Wasser unkrystallisirt werden. Das Salz wird daher in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die freigewordene Säure abfiltrirt, mit kohlensaurem Natron gesättigt und die Lösung in gelinder Wärme

bis zur Trockne verdunstet. Das zurückbleibende Salz wird mit einer getroffenen Quantität Schwefelsäure, die mit wenig Wasser verdünnt worden ist, destillirt, wobei die Säure übergeht, aufgelöst in dem zugesetzten Wasser.

Um die Säure in ihrem höchsten Grade von Concentration zu erhalten, wird die destillirte Säure siedend mit kohlensaurem Silberoxyd gesättigt und filtrirt, worauf beim Erkalten das Silbersalz daraus rein und in feinen, seideglänzenden Nadeln angeschossen erhalten wird. Das Salz wird gut ausgetrocknet und in ein mit Eis und Wasser umgebenes Glasrohr gelegt, wodurch man einen im Anfang sehr schwachen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, welches vorher durch geschmolzenes Chlorcalcium geführt wird, um es völlig auszutrocknen. Die Zersetzung geschieht mit Heftigkeit, so dass ohne Abkühlung und mit einem rascheren Strom von dem Gase das Salz sich in der Art erhitzen könnte, dass das unzersetzte Salz durch diese Hitze zerstört werden würde. Am Ende der Zersetzung muss aber das Eisbad durch warmes Wasser ersetzt werden, um die Verwandlung des Silberoxyds in Schwefelsilber zu vollenden. Der Gas-Apparat wird dann weggenommen, die Oeffnung des Rohrs verschlossen und die Säure daraus abdestillirt. Zu diesem Zweck muss das freie Ende des Rohrs vorher ausgezogen und umgebogen worden sein, so dass es in eine gehörig trockene Flasche eingeführt werden kann, welche zur Aufnahme der übergehenden Säure bestimmt ist. Im Uebrigen verfährt man hierbei, wie bei der Bereitung der höchst concentrirten Formylsäure, Thl. I. S. 681. Sie wird dann rectificirt, wobei der darin aufgelöste Schwefelwasserstoff zuerst weggeht.

Die so concentrirte Acronsäure ist wasserklar, riecht angenehm sauer, etwas nach Acetylsäure, aber mit einem Beigeruch nach Sauerbraten, welcher auch bei der verdünnten Säure zu bemerken ist. Ihr Siedepunkt ist über $+ 100^0$ zwischen dem der Acetylsäure und Formylsäure. Sie destillirt unverändert über. Im Ganzen ist ihre Aehnlichkeit mit den beiden erwähnten Säuren so grofs, dass sich diese nur schwierig von der Acronsäure unterscheiden lassen. Das sicherste Unterscheidungs-Merkmal bietet das Silbersalz dar. Acetylsaures Silberoxyd bleibt bei $+ 100^0$ unverändert, acronsaures Silberoxyd fängt bei dieser Temperatur an sich zu schwärzen,

und formylsaures Silberoxyd wird in dem Augenblicke seiner Bildung zerstört. Krystallisirtes acetylsaures Silberoxyd wird in einer höheren Temperatur mit Erhaltung der Krystallform zersetzt, das acronsaure verpufft schwach und bläht sich dabei zu einer dendritischen Masse auf.

Die Acronsäure, so wie sie in den Salzen enthalten ist, besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	6	57,187
Wasserstoff . .	6	4,750
Sauerstoff . . .	3	38,063

Atomgewicht = 788,16 . $C^6H^6O^3 = \overline{A}cr$. Die höchst concentrirte Säure ist $\dot{H} + \overline{A}cr.$, sie hat 900,64 Atomgewicht und enthält 12,49 Proc. Wasser. Diese Säure ist isomerisch mit der Brenzgallussäure, und sie enthält auf gleich viel Kohlenstoff und Wasserstoff 2 At. Sauerstoff weniger als die Brenztraubensäure. Redtenbacher betrachtete C^6H^6 als ein bestimmtes Radical, welches *Acryl* genannt werden könnte, wodurch der Name Acrylsäure veranlasst wurde. Es ist möglich, dass sich dieses so verhält; aber so lange wir noch ungewiss sind, ob die Acetylsäure ein eignes Radical, Acetyl, enthält, oder ob sie eine gepaarte Oxalsäure ist, ist es besser, rein empirische Namen anzuwenden, als solche, welche eine theoretische Voraussetzung einschliefsen, die noch nicht bewiesen werden kann *).

Acronsaure Salze sind den acetylsauren sehr ähnlich. Sie werden am besten durch Sättigen der Säure mit kohlensauren Basen erhalten. Bis jetzt sind erst sehr wenige davon untersucht worden.

Acronsaures Natron, $\dot{N}a\overline{A}cr$, schiefst nach dem Concentriren durch Verdunstung in kleinen linienlangen Prismen an, welche 3 At. oder 32½ Proc. Wasser enthalten, was sie in der Luft unter Fatisciren verlieren. Das Salz schmeckt bitter, schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser, welches dann

*) Dass wir im Vorhergehenden die Namen Acetylsäure, Tartrylsäure, Succinylsäure u. s. w. angewandt haben, mag mehr als ein Beispiel von der Anwendung der Radicaltheorie betrachtet werden, in welcher Beziehung diese Säuren ihren Platz im ersten Theile erhalten haben, als ein Beweis, dass diese Radicale nicht als Zugabe einen Paarling enthalten.

unter Aufblähen weggeht. Es ist in Wasser um so viel leichter löslich als acetylsaures Natron, dass, wenn sie beide zusammen vorkommen, das letztere fast ganz auskrystallisirt, während das erstere in der Mutterlauge zurückbleibt.

Acronsaurer Baryt, $\dot{Ba}\overline{A}cr$, trocknet zu einer gummiähnlichen, amorphen, spröden Masse ein, die sich leicht in Wasser, aber schwer in Alkohol auflöst, aber auch nicht aus diesem krystallisirt erhalten wird.

Acronsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\overline{A}cr$, wird aus dem mit Bleioxyd gesättigten sauren Wasser erhalten, welches bei der Bereitung des Acrols mit diesem übergeht. Es schiefst daraus nach dem Verdunsten in warzenähnlichen Krystallen an.

Acronsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\overline{A}cr$, wird erhalten, wenn man eine etwas verdünnte, siedend heifse Säure mit kohlensaurem Silberoxyd sättigt, die Lösung siedend heifs filtrirt und erkalten lässt. Es schiefst in leichten weifsen, seideglänzenden, biegsamen Nadeln an, welche denen des acetylsauren Silberoxyds ähnlich aussehen. Zuweilen bildet es kleine, compacte, Sägespänen höchst ähnliche Krystalle, und durch Gefrieren der Lösung setzt es sich in Schuppen ab. In allen Formen ist es jedoch einerlei, wasserfreies Salz. Es ist sehr empfindlich gegen Licht, welches bei der Bereitung sorgfältig vermieden werden muss. Im feuchten Zustande schwärzt es sich bei $+100^{0}$. Ueber $+100^{0}$ wird es mit schwachem Verpuffen und Aufblähen zerstört, zu einer gezackten, schwarzen Vegetation, woraus sich der Kohlenstoff schwer verbrennen lässt, und überhaupt scheint das Salz, wenn es durch Kochen oder gelindes Glühen zerstört wird, dasselbe Kohlensilber hervorzubringen, wie brenztraubensaures Silberoxyd. Das Salz löst sich sehr unbedeutend in kaltem Wasser, und es wird jedesmal einem bedeutenden Theile nach zersetzt, wenn man es in siedendem Wasser wieder aufzulösen versucht.

Die *Verwandlungen der Acronsäure* sind wenig bekannt. Durch Behandlung mit Salpetersäure oder mit Schwefelsäure und Braunstein oder Chromsäure entsteht aus 1 At. Acronsäure, durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff und den Bestandtheilen von 1 At. Wasser, 1 At. Formylsäure und 1 At. Acetylsäure. Lässt man eine Lösung von acronsaurem Kali in einer Lauge von Kalihydrat in Berührung mit der Luft stehen, so wird die Acronsäure zersetzt und dabei in 1 At. Acetyl-

säure und 2 At. Kohlensäure verwandelt, welche mit dem Kali verbunden bleiben.

γ) *Acrol mit Salzbildern* bringt, unter Entwickelung der Wasserstoffsäure des Salzbilders, öähnliche, schwere, ätherartige Körper hervor, woraus die Wasserstoffsäure sehr schwer zu entfernen ist. Ob diese auf irgend eine Weise mit denen aus Glycerin übereinstimmen, ist nicht untersucht worden.

δ) Durch *Säuren. Concentrirte Schwefelsäure* schwärzt das Acrol sogleich, wobei schweflige Säure entwickelt wird. *Salpetersäure* bewirkt damit eine Art von Verpuffung, wobei Formylsäure, Acetylsäure und Acronsäure gebildet werden, unter Entwickelung von Stickoxydgas. Schwefelsäure und Braunstein bringen damit dieselben Säuren hervor.

ε) Durch *salpetersaures Silberoxyd.* Redtenbacher vermuthete einen niedrigeren Oxydationsgrad von der Acronsäure, zu welcher Vermuthung er dadurch veranlasst wurde, dass das Acrol, wenn man es mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, einen weifsen käsigen Niederschlag hervorbringt, welcher schon beim Abfiltriren anfängt, reducirtes Silber zu geben, während man einen deutlichen Geruch nach Acronsäure bemerkt. Er glaubt, dass der Niederschlag eine Verbindung von Silberoxyd mit einer Säure sein könne, welche aus $C^6H^6O^2$ bestehe, eine *acrylige Säure,* in welchem Fall das Acrol als *Acryloxydhydrat* $= C^6H^6O + \dot{H}$ betrachtet werden könnte. Aber spätere, in Redtenbbacher's eigner Schule ausgeführte Versuche haben dargelegt, dass Körper von ähnlicher Zusammensetzungsart wie Acrol, z. B. Allyloxyd, direct mit salpetersaurem Silberoxyd zu einem schwerlöslichen Körper verbunden werden können. Auch würde die Bildung der vermutheten niedrigeren Säurestufe voraussetzen, dass für 1 At. Silberoxyd, welches mit derselben in Verbindung tritt, 1 At. Silberoxyd zu Metall reducirt werden müsste, wodurch der Niederschlag nicht würde weifs ausfallen können, sondern von dem reducirten Silber eine dunkle Farbe bekommen müsste. Der Niederschlag dürfte also vielmehr als eine einfache Verbindung mit dem Salze zu betrachten sein, als wie ein Product der Verwandlung des Acrols.

ζ) Durch *eine starke Lösung von Kalihydrat* wird das Acrol unter einer sehr heftigen wechselseitigen Einwirkung zer-

stört, wobei der Geruch nach dem Acrol verschwindet und die Flüssigkeit den Geruch nach Zimmt annimmt. Dadurch werden zwei Harze gebildet, von denen das eine in der Lösung bleibt und das andere abgeschieden wird. Auch bringt Kalkhydrat auf Acrol dieselbe Art von Verwandlung hervor.

Das von der Kalilauge aufgelöst erhaltene Harz wird durch Säuren daraus in hellgelben Flocken niedergeschlagen, welche den Zimmtgeruch besitzen. Diese Harze hat Redtenbacher *Acrolharz* genannt. Sie scheinen eben so zusammengesetzt, wie Disacron, und also damit isomerisch zu sein.

η) Durch *kaustisches Ammoniak* verschwindet der Geruch des Acrols so gut wie augenblicklich, ohne dass sich die Flüssigkeit färbt. Nach einer kurzen Weile ist darin das Acrol so verschwunden, dass ein Zusatz einer Säure bis zur Sättigung des Ammoniaks keine Spur mehr von dem Geruch des Acrols wieder hervorruft. Es werden weifse Flocken von Disacron oder von Disacronharz in geringer Menge niedergeschlagen. Verdunstet man die Ammoniaklösung in gelinder Wärme, so bleibt ein Ammoniumoxydsalz zurück, aber von welcher Säure, ist noch nicht untersucht.

D. *Natürliche fette Oele.*

Nachdem wir nun die Bestandtheile der fetten Oele kennen gelernt haben, wollen wir diese in dem Zustande betrachten, wie sie in der lebenden Natur vorkommen. Sowohl Pflanzen als Thiere enthalten in allen ihren Theilen flüssiges oder festes Fett, häufig nur in geringeren Quantitäten, die aber mit Aether ausgezogen werden können. Allein in gewissen Theilen derselben findet man diese Oele oder Fette in gröfserer Menge angesammelt, so dass sie sich daraus mechanisch gewinnen lassen.

Im Pflanzenreiche sind es insbesondere die Samen, welche Oele oder Fette in gröfserer Menge in den Cotyledonen angesammelt enthalten, so dass sie daraus durch Pressen oder durch Ausschmelzen mit siedendem Wasser gewonnen werden können. Gewisse Pflanzenfamilien haben vor anderen ölreiche Samen. Diese gehören den natürlichen Pflanzengruppen der Cruciferen, Drupaceen, Amentaceen und Solaneen an. In den Oliven kommt das Oel in dem Fruchtfleische vor, welches

den Kern umgiebt, und im Cyperus esculentus hat man das weniger gewöhnliche Beispiel, dass sich das Oel in der Wurzel angesammelt hat.

Das Oel befindet sich in den lebenden Körpern in gröfseren und kleineren Zellen eingeschlossen, aus denen es durch Auspressen schwierig zu erhalten sein würde, ohne diese Zellen vorher zu öffnen. Man zerstöfst daher die zum Pressen bestimmten Samen oder zermalmt sie unter einem vertikallaufenden Mühlstein, so dass das Ganze in einen Teig verwandelt wird, den man dann in einen Sack von starkem Leinen bringt und zwischen Metallplatten mittelst eines Schraubenapparats presst. Ein grofser Theil der Samen giebt bei gewöhnlicher Temperatur Oel, und dieses ist das reinste und beste. Um aber die ganze Menge davon zu bekommen, muss das Auspressen bei einer höheren Temperatur geschehen. Zu diesem Endzweck wird die Samenmasse, so stark sie es vertragen kann, vorsichtig erhitzt und zwischen den vorher erwärmten Platten ausgepresst. Durch dieses Verfahren erlangt das Oel eine gröfsere Flüssigkeit, es gerinnt dadurch das Eiweifs in emulsionbildenden Samen, welches sich dadurch besser vom Oele trennt, und es trocknet dadurch in schleimigen Samen der Schleim aus; es hat aber dagegen das Unvortheilhafte, nicht selten die Beschaffenheit des Oels zu verändern, theils dadurch, dass die Samen gelinde angebrannt werden, theils dadurch, dass das heifse Oel aus dem Samen Stoffe aufnimmt, welche nicht in das kalt ausgepresste übergehen, und wodurch das Oel viel eher ranzig wird und verdirbt. Das Gerinnen des Pflanzeneiweifses und das gröfsere Flüssigwerden des Oeles wird schon bei + 100° erreicht; man schreibt deshalb vor, die zerstofsene Samenmasse im Dampfbade, und die Platten in kochendem Wasser zu erhitzen, und dann, wenn die Masse durch und durch + 100° erlangt hat, sie schnell unter die Presse zu bringen und das Oel auszudrücken. Gewöhnlich presst man zuerst kalt ein besseres Oel, und darauf warm den Rest davon aus, welcher durch die Anwendung der Wärme nicht von gleich guter Beschaffenheit ausfällt. Die ausgepresste Masse enthält dann immer noch einen geringen Theil Oel zurück, welcher sich nicht ausdrücken lässt. Sie hat den Namen Oelkuchen erhalten, und sie besitzt grofsen Werth, theils als Viehfutter und theils als Dünger für das Feld.

Wenn der Oelgehalt geringer ist, so gewinnt man ihn besser durch Anrühren der zermalmten Masse mit einer gewissen geringen Quantität Wassers, worauf Oel und Wasser gemeinschaftlich ausgepresst werden. In gewissen Fällen ist es vortheilhafter, die zerstofsene Masse mit Wasser zu kochen, wodurch sich das Oel auf der Oberfläche ansammelt und die übrige Masse in dem Wasser zurückbleibt.

Die Menge von Oel ist bei den verschiedenen Samen, und vielleicht auch bei derselben Art, je nach der Witterung des Sommers und dem Klima, sehr ungleich. Die Wallnusskerne enthalten ihr halbes Gewicht Oel, die Samen von *Brassica oleracea* und *campestris* $^1/_3$, und die Varietät von *Brassica campestris*, welche Reps heifst, $^2/_5$, Mohnsamen $^{47}/_{100}$, Hanfsamen $^1/_4$ und Leinsamen $^1/_5$.

Die fetten Oele haben eigentlich keinen Geschmack, sondern sind nur, wie auf den Fingern, durch ihre Schlüpfrigkeit auf der Zunge bemerkbar. Die meisten haben den Geruch der Pflanze, wenigstens so lange sie frisch sind. Sie zeigen weder alkalische noch saure Reaction. Ihr specif. Gewicht ist geringer, als das des Wassers, auf dem sie folglich schwimmen; es wechselt ab zwischen 0,913 und 0,936. Auf Papier getropft, durchdringen sie dasselbe, machen es durchscheinend oder machen darauf, wie man es nennt, Fettflecke. Auch ihre Consistenz ist sehr verschieden, wie man aus der des Wachses sieht, welches erst bei + 68° schmilzt, und der des Leinöls, welches sich noch bei — 20° flüssig erhält.

Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass in einerlei Oel oder Fett mehrere fette Säuren, verbunden mit Lipyloxyd, vorkommen, deren ungleiche relative Quantität dazu beiträgt, die Oele verschieden zu machen. Aber die Oele haben aufserdem eigenthümliche Verschiedenheiten, z. B. im Geruch und Geschmack, deren Ursachen nicht richtig ausgemittelt worden sind. Zum Theil kann der Unterschied im Geruch und Geschmack von geringen Quantitäten einer flüchtigen fetten, mit Lipyloxyd verbundenen Säure herrühren, wie dies bei diesen Säuren angeführt wurde. Aber die Gegenwart einer solchen flüchtigen Säure lässt sich oft nicht beweisen. So kann Jeder durch den Geruch und Geschmack Baumöl von Rüböl oder Rapsöl unterscheiden, wiewohl in beiden keine anderen Lipyloxyd-Verbindungen enthalten sind, als die mit Mar-

garinsäure und Oelsäure. Hier ist also etwas vorhanden, was den Geruch und Geschmack bedingt, wovon aber die Wissenschaft noch keine genügende Rechenschaft geben kann. Aufserdem enthalten die Oele mehrere aufgelöste Pflanzenstoffe, und sie haben eine gelbe, braungelbe oder gelbgrüne Farbe, welche von einem oder mehreren aufgelösten färbenden Stoffen herrührt.

Die Oele haben einen gewissen Grad von Consistenz, auch wenn sie sehr reich an ölsaurem Lipyloxyd sind, wodurch sie einen gewissen Grad von Dickflüssigkeit besitzen, der aber durch Erwärmen vermindert wird. Sie sind im Allgemeinen schwache oder Nichtleiter für die Elektricität, aber doch mit Verschiedenheiten. Die trocknenden Oele scheinen mehr von dem elektrischen Strom durch sich hindurch zu lassen, als die nicht trocknenden. Die fetten Oele sind nicht flüchtig, sie vertragen eine Temperatur bis zu $+250^0$ und einige bis zu $+300^0$, ohne sich im Wesentlichen zu verändern, wenn man dabei den Zutritt der Luft verhindert. In einem offenen Gefäfse geben sie bei dieser höheren Temperatur einen schwachen, aber scharfen und widrig riechenden Dampf, der jedoch ein Product der Berührung mit der Luft ist. Dadurch können die Oele als ein Bad zum Erhitzen anderer Körper bis zu bestimmten Temperaturen unter $+250^0$ angewandt werden. Sobald sich das Phänomen des Siedens in einem fetten Oel einstellt, so rührt dies von einer Zersetzung und den Stoffen her, welche Zersetzungsproducte sind und davon verflüchtigt werden.

Die Oele sind so gut wie unauflöslich in Wasser und sie werden im Allgemeinen als ganz unlöslich darin betrachtet. Aber wird ein Oel mit vollkommen reinem Wasser geschüttelt und dieses dann wieder klären gelassen, so kann man dann durch Schütteln desselben mit Aether eine Spur von dem Oel ausziehen, welches nach der Verdunstung des Aethers zurückbleibt. Daher findet man auch stets geringere oder gröfsere Spuren von fettem Oel in Extracten, welche mit Wasser aus Pflanzenstoffen bereitet werden. Umgekehrt lösen Oele ein wenig Wasser auf, welches wieder davon abdunstet, wenn man sie gelinde erhitzt. — Von kaltem Alkohol werden die Oele sehr wenig aufgelöst, und was der Alkohol davon auflöst, ist gröfstentheils Elain. Siedender Alkohol löst mehr davon auf und dabei auch Margarin. Der gröfste Theil des Aufge-

lösten scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Hiervon macht jedoch das Ricinusöl eine Ausnahme, indem es sehr bedeutend von Alkohol aufgelöst wird, besonders wenn dieser wasserfrei ist. Aether ist das beste Auflösungsmittel für die Oele. Flüchtige Oele, sowohl natürliche als auch durch trockene Destillation bereitete, und Petroleum lösen sie ebenfalls auf.

Die Oele lösen kleine Quantitäten von Schwefel und Phosphor auf, und in der Wärme so viel davon, dass sich ein Theil beim Erkalten wieder daraus abscheidet, und dabei häufig in Krystallform. Sie lassen sich mit Chlorschwefel, Chlorphosphor und mit Schwefelkohlenstoff vermischen, und sie lösen geringe Quantitäten von mehreren Salzen mit alkalischer Basis auf, so wie auch verschiedene feste Säuren, aber die aufgelöste Quantität beträgt selten mehr als 1 oder 2 Tausendtheil vom Gewicht des Oels. Arsenige Säure z. B. löst sich je nach den verschiedenen Oelen nur zu $\frac{2}{3}$ bis $1\frac{1}{3}$ auf 1000 Thle. Oel auf. Die Salze werden daraus mit Wasser ausgezogen und die Säuren durch eine Lösung von 1 Thl. kohlensaurem Natron in 100 Thln. Wasser.

Durch Schütteln mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali von einer gewissen Stärke vereinigen sich die Oele damit zu einer milchähnlichen Flüssigkeit oder Emulsion. Dies geschieht auch mit geschmolzenem Fett und mit geschmolzenem Wachs. Wird die Lösung mit einem Erd- oder Metallsalz vermischt, so schlägt sich das Oel mit dem kohlensauren Salz nieder; selbst wenn die Kohlensäure weggeht z. B. von Thonerde oder Eisenoxyd, so bleibt das Oel in einer ähnlichen Vermischung mit diesen. Das Oel wird jedoch dabei nicht in seiner Zusammensetzung verändert, und wird das Alkali in der milchähnlichen Flüssigkeit mit einer Säure gesättigt, so sammelt sich das unveränderte Oel wieder oben auf an. Aehnliche Emulsionen geben die Oele auch mit kaustischem Ammoniak. Sie lösen mehrere Pflanzenalkalien, z. B. Morphin, Chinin, Cinchonin, Strychnin, Delphinin u. s. w. auf. Auch werden verschiedene Hydrate von Metalloxyden, z. B. von Zinkoxyd und von Kupferoxyd von den Oelen aufgelöst. Durch das letztere nehmen sie eine grüne Farbe an.

Die aus Samen ausgepressten Oele lösen aus denselben einen Körper auf, welcher mit Schwefelsäure ausgefällt werden kann, und diese Ausfällung wird als eine Reinigungsme-

thode angewandt für diejenigen Oele, welche zum Brennen in Lampen dienen sollen. Thénard machte die Entdeckung, dass, wenn ein kalt gepresstes Oel mit 2 Proc., oder ein warm gepresstes mit 3 Proc. concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen nach einander vermischt und damit gut durchgerührt wird, sich ein grünlich schwarzbrauner Niederschlag bildet, welcher allmälig zu Boden sinkt. Dieser Niederschlag ist eine Verbindung von Schwefelsäure mit einem in dem Oele aufgelösten Körper. Um die Abscheidung desselben aus dem Oele, worin er sich lange Zeit aufgeschlämmt erhält, zu befördern, leitet man Wasserdämpfe aus einem Dampfkessel in das trübe Oel, und fährt damit fort, bis das Oel eine Temperatur von + 100° erreicht hat, worauf man es einige Tage lang zum Klären ruhig stehen lässt. Es sammelt sich dann auf dem Boden das von dem Oel condensirte Wasser, welches den Ueberschuss der angewandten Schwefelsäure auszieht, darüber eine dünne Schicht von dem gebildeten Niederschlage und oben auf diesem steht das geklärte Oel, welches nun weniger gefärbt ist, als vorher, so dass es abgenommen werden kann.

Die gefällte dunkle Masse ist mit Oel durchdrungen, wovon man bei Operationen im Grofsen einen Theil auf die Weise zu Gute macht, dass man die Niederschläge von vielen Reinigungs-Operationen in einem sehr hohen, nicht weiten Gefäfse sammelt, worin sich allmälig ein Theil von dem Oel oben auf abscheidet.

Dieser Niederschlag ist, so viel ich weifs, nicht Gegenstand einer chemischen Untersuchung gewesen. Legt man ihn auf einen neuen Ziegelstein und bedeckt ihn mit einer Glocke, damit er nicht trocknen kann, so wird das Oel von dem Stein eingesogen, während ein schleimiger Körper darauf zurückbleibt, woraus der letzte Rest von dem Oel mit Aether ausgezogen werden kann. Er scheint eine Verbindung von Schwefelsäure mit einem von den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Samen zu sein.

Das abgenommene Oel enthält noch Schwefelsäure, gepaart mit fetten Säuren (vergl. S. 334.), von der es befreit werden muss, was durch Schütteln des Oels mit einer Lösung von neutralem tartrylsauren Kali geschieht, welches die gepaarte Schwefelsäure auszieht und das Oel dann rein zurücklässt.

Die Oele, welche ohne diese Reinigung zum Brennen in Lampen angewandt werden, hören nach einer Weile auf, eine klare und reine Flamme zu geben, weil der aufgelöste stickstoffhaltige Körper beim Verbrennen des Oels eine harte, dichte, schwer verbrennliche Kohle zurücklässt, welche an dem Dochte eine allmälig dicker werdende Kruste bildet, wodurch die Verbrennung nach und nach abnimmt, bis diese Kruste abgeputzt wird. Beim Wegnehmen fährt die Kruste gewöhnlich fort in der Luft zu glühen, wobei sie zuletzt eine graue Asche zurücklässt, welche noch ihre Gestalt hat. Mit einem richtig gereinigten Lampenöl bildet sich keine solche Kruste, und der Docht bleibt nach mehrere Stunden langem Brennen rein, wiewohl er in der Spitze durch die Hitze verkohlt wird. — Wird zur Wegnahme der Schwefelsäure aus dem Oel das Hydrat von Kalkerde oder Talkerde angewandt, so bildet sich von den von der Schwefelsäure abgeschiedenen fetten Säuren eine Kalkseife oder Talkerdeseife, die sich in dem Oel auflöst, wodurch dann beim Verbrennen des Oels eine Kruste von einer kohligen Asche entsteht. — Bei der Reinigung des Oels muss aufserdem beachtet werden, dass das Wasser, welches das Oel dabei aufgenommen hat, in gelinder Wärme davon wieder abgedunstet wird.

Die Oele enthalten aufserdem stets eine färbende Materie, welche nicht den Verbindungen des Lipyloxyds mit den fetten Säuren angehört. Einige haben einen Stich in's Grüne von aufgelöstem Blattgrün, die meisten sind gelb, zuweilen mit einem mehr oder weniger starken Stich in's Braune. Von mehreren Oelen kann diese Farbe weggenommen werden, wenn man sie 24 Stunden lang mit Knochenkohle macerirt. Sie kann aufserdem durch eine Sonnenbleiche zerstört werden, aber dies erfordert meistens so lange Zeit, dass auch das Oel dabei anfängt ranzig zu werden. Rascher wird das Bleichen durch Sonne erreicht, wenn man das Oel an einem sonnenklaren Tage in ein Wasserbassin in einer dünnen Schicht ausgiefst, während das Wasser durch den Dampf von einem Dampfkessel bei $+100^0$ erhalten wird. Das Bleichen kann dann in 6 bis 8 Stunden vollendet werden, wenn während desselben das Sonnenlicht ununterbrochen darauf fällt. — Watson digerirt die Oele oder Fette bei 70^0 mit fein geriebenem Braunstein, oder mit einem Gemenge von Braunstein

und Schwefelsäure, die mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden ist. Noch besser glückt dies, wenn man anstatt Braunstein Chamaeleon minerale, d. h. mangansaures Kali anwendet, so wie es durch Glühen erhalten wird.

Zu *Gasen* verhalten sich die Oele wie Flüssigkeiten im Allgemeinen. Die Gase werden in ihre Poren aufgenommen, und wieder von Wärme und anderen Gasen, oder unter der Luftpumpe ausgetrieben; aber wegen ihre Consistenz nehmen sie dieselben nur schwierig auf, und lassen sie nur schwierig wieder fahren. Nach de Saussure nimmt Baumöl bei + 18° Temperatur 1 ½ Mal sein Volum sowohl von Stickstoffoxydulgas als von Kohlensäuregas auf. Von Stickstoffoxydgas absorbiren sie viel, werden davon dicker und nehmen an specif. Gewicht zu. Von ölbildendem Gase nimmt Baumöl das 1,22-fache seines Volums auf. Arsenikwasserstoffgas nehmen sie in geringer Menge auf, verdicken sich dadurch und werden dunkler.

Die Oele durchdringen leicht die Körper, womit sie in Berührung kommen, und benetzen sie stark; sie erweichen sie aber nicht, wie Wasser. Wenn man mit Oel Leder und dergleichen einschmiert, um es mittelst des Oels weich und geschmeidig zu erhalten, so muss man es, wenn es hart geworden ist, zuvor in Wasser aufweichen, und beim Trocknen mit dem Oele einschmieren; das Oel nimmt dann die vorher vom Wasser geöffneten Poren ein. Das Oel hat ein grofses Bestreben, sich in Thon einzuziehen, ohne dass dies auf einer chemischen Verbindung beruht; man pflegt daher Oelflecke auf Papier, auf den Kleidern oder selbst im Fufsboden mit Pfeifenthon zu belegen, den man vorher mit Wasser oder Spiritus zu einem steifen Teig gemacht hat. Beim Trocknen saugt der Thon das Oel ein, so dass alle Spuren davon verschwinden; und mit blofs trocknem Thon, den man oft erneuert, nimmt man Oelflecke von solchen Dingen weg, die nicht nass gemacht werden dürfen, wie z. B. Papier. Es versteht sich, dass der Oelfleck nicht alt sein darf, weil sich sonst das Oel mit der Zeit verändert hat, und dann nicht mehr vom Thon ausgezogen wird.

Verwandlungen der Oele. 1) *Durch die Luft.* Die Oele können in verschlossenen Gefäfsen sehr lange, ohne Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden; aber beim Zutritt der

Luft verändern sie sich nach und nach. Gewisse Oele werden dicker und trocknen zuletzt zu einer durchsichtigen, gelblichen und weichen Substanz ein, die gewöhnlich anfangs eine Haut auf der Oberfläche des Oels bildet, und dadurch um so länger das darunter befindliche Oel schützt. Diese nennt man trocknende Oele, und man benutzt diese Eigenschaft zur Bereitung von Firnissen und zum Oelmalen. Andere dagegen trocknen nicht, werden aber dick, weniger brennbar und nehmen einen widrigen Geruch an, was man Ranzigwerden nennt, und wobei sie die Eigenschaft bekommen, sauer zu reagiren und beim Schmecken ein kratzendes Gefühl im Halse zu erregen. Die Ursache davon ist nicht mit völliger Zuverlässigkeit ausgemittelt, aber sehr wahrscheinlich liegt sie darin, dass sich die Oelsäure auf Kosten der Luft höher oxydirt, wobei eine Portion Lipyloxyd in Glycerin verwandelt wird, und ein Product von der Oelsäure entsteht, welches den ranzigen Geruch und Geschmack besitzt und welches mit einem anderen Theil von dem Lipyloxyd eine Zweifach-Lipyloxyd-Verbindung bildet. Durch Schütteln mit einer lauwarmen Lösung von tartrylsaurem Alkali oder einem Gemenge von Talkerdehyrat mit Wasser wird der Ueberschuss von der ranzigen Säure weggenommen, so dass das Oel den Geruch und Geschmack verliert. Aber nachher dauert es nicht lange, so wird es wieder ranzig, wenn man es nicht in einer ganz angefüllten und luftdichten Flasche aufbewahrt.

2) Durch *Schwefel*. Werden Oele mit Schwefel erhitzt, so löst sich dieser zuerst auf, ohne dass dabei eine Veränderung des Oels stattfindet, und bis zu $+150^{0}$ erhält sich auch das Oel damit unverändert, so dass, wenn man die Lösung erkalten lässt, der aufgelöste Schwefel daraus in Rhomboëdern anschiefst. Aber über $+200^{0}$, besonders bei $+260^{0}$ fängt das Oel an durch die Hitze zersetzt zu werden, der Schwefel nimmt Theil an den sich bildenden Producten, sowohl aus dem Lipyloxyd als auch aus den fetten Säuren, welche dadurch eine ganz veränderte Natur bekommen, die aber in dem Gemische, worin sie hier vorkommen, sehr schwer zu studiren sind, was auch bis jetzt nicht geschehen ist. Diesem Studium müssen Versuche vorangehen, bei denen man Glycerin mit Schwefel und mit Phosphorsäure, am besten wasserfreier, destillirt, so wie besondere Destillationen von Margarinsäure

und Oelsäure mit Schwefel, so wie von Margarin und Olein ebenfalls für sich mit Schwefel, wodurch es leichter wird, das Gemenge von Producten zu unterscheiden, welche bei der Destillation der Oele mit Schwefel auftreten.

Bis jetzt ist man in Bezug auf die zersetzende Wirkung des Schwefels auf Oele bei der Hervorbringung eines in der Heilkunde angewandten Products davon, des Balsamum Sulphuris, stehen geblieben. Bei + 260° wird das Oel durch den Schwefel zersetzt, dabei entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff, und das Oel schäumt stark auf. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Schwefel dabei den fortgehenden Wasserstoff ersetzt, gleichwie es oft der Fall mit Chlor ist, welches eine Portion Wasserstoff wegnimmt, und ihn durch einen andern Theil Chlor substituirt. Dabei wird jedoch nicht das Oel gänzlich zersetzt, sondern nur ein Theil desselben, so dass das übrige als Lösungsmittel für die neue Verbindung dient. Dieses beruht jedoch ganz und gar auf den verschiedenen relativen Quantitäten von Oel und Schwefel, die angewandt wurden. Aus 1 Thl. Schwefel und 6 Thln. Oel wird die flüssige Verbindung gebildet, welche den Namen *Schwefelbalsam* erhalten hat; aus 1 Thl. Schwefel und 2 Thln. Oel erhält man eine dunkel braunrothe elastische Masse, welche wenig an den Fingern haftet; aus 6 Thln. Schwefel und 1 Thl. Oel entsteht ein hartes und sprödes Product. Die verschiedenen Arten, sowohl vegetabilischen als animalischen Fetts, liefern dieselbe Schwefelverbindung, wiewohl mit einigen Verschiedenheiten in Betreff ihrer Consistenz und Farbe. Beim Ricinusöl beginnt die Entwickelung von Schwefelwasserstoff nicht eher, als bei + 330°, und die Verbindung aus 6 Thln. desselben mit 1 Thl. Schwefel hat keine gröfsere Consistenz als das Oel für sich hat. Von Talg und Schmalz wird die Verbindung schwarzbraun und salbenartig.

Wird der mit Leinöl bereitete Schwefelbalsam mit Alkohol behandelt, so kann, nach Harff, unverändertes Oel und Schwefel, welche noch keine neue chemische Verbindung gebildet haben, daraus aufgelöst und entfernt werden, so dass am Ende blofs die chemische Verbindung, welche durch die Einwirkung des Schwefels entstanden ist, übrig bleibt. Diese hat eine intensivere Farbe und gröfsere Consistenz, lässt sich nicht verseifen, ist aber in Aether und in Oelen auflöslich. Auch kann

der Ueberschuss von Oel und Schwefel durch kaustiches Kali aus der neuen Verbindung aufgelöst und entfernt werden, wiewohl eine geringe Menge der letzteren in der neu-gebildeten alkalischen Auflösung der Seife aufgelöst wird. Die neue Schwefelverbindung verändert sich sehr schnell in der Luft, und verwandelt sich dabei in eine elastische Masse, welche sich nicht mehr in Aether auflöst. Auch wenn sie in überschüssigem Oel aufgelöst ist, muss sie vor Luftzutritt wohl verwahrt werden, wenn sie sich nicht verändern soll. Das Veränderte bildet dabei ein erstarrtes Häutchen auf der Oberfläche des Schwefelbalsams. Harff fand, dass sie sogar an der Sonne gebleicht werden kann, wenn sie unter Wasser in einem offenen Gefäfse dem unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt wird. Dies geschieht aber nicht bei bedeckten Gefäfsen. Worin diese Bleichung aber bestehe, scheint nicht untersucht zu sein.

Unterwirft man den Balsam bei einer allmälig gesteigerten Temperatur der trockenen Destillation, so wird, nach Radig, das Oel zersetzt, indem sich die gewöhnlichen Destillations-Producte daraus erzeugen, wobei jedoch zugleich viel Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird, aber kein Schwefelkohlenstoff. In der Retorte bleibt nach dem Durchglühen ihrer Kugel eine schwarze, poröse, mattglänzende, kohlenähnliche Masse, die, nach Radig's Analyse, aus 44,66 Proc. Schwefel und 55,34 Proc. Kohlenstoff besteht, was nahe der Formel C^3S entspricht. Sie enthält indessen eine Substanz, welche Aether daraus auszieht, und welche nach Verdunstung des Aethers in kleinen, glänzenden, schwarzen Blättchen zurückbleibt. Die eben angeführten Umstände zeigen hinreichend, dass das Verhalten des Schwefels zu fetten Oelen noch weit von seiner Aufklärung entfernt ist, und ein interessanter Gegenstand für Untersuchungen werden kann.

Mit *Phosphor* sind bis jetzt keine entsprechende Versuche angestellt worden, die zu einem Resultate geführt hätten, vermuthlich aus dem Grunde, dass man den Phosphor nicht in einer hinreichenden Quantität anwandte. Die Anwendung des Schwefels und Phosphors in Gestalt von unterphosphorigem Sulfid, PS, würde dabei vielleicht ganz andere Producte veranlassen können, in welchen der Phosphor Sauerstoff aufnimmt, während sich der Schwefel an die Stelle des Sauerstoffs setzt.

Versuche dieser Art können zu wichtigen Resultaten für die Aufklärung der organisch-chemischen Zusammensetzungsart führen.

3) Durch *Salzbilder*. Der Einfluss derselben ist wenig studirt worden. Chlor, Brom und selbst Jod vereinigen sich mit Oelen, unter Entwickelung der Wasserstoffsäuren derselben. Die Oele werden dadurch consistenter und sie erstarren dabei zuletzt wachsähnlich. Aber weiter sind bis jetzt die Untersuchungen darüber nicht ausgedehnt worden.

4) Durch *concentrirte Schwefelsäure*. Die Oele veneinigen sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Erhitzung, welche leicht eine Entwickelung von schwefliger Säure veranlassen kann, wenn man sie nicht künstlich abkühlt. Die Beschaffenheit ihrer Verwandlung ist schon bei der Margarinsäure, S. 334, angeführt worden.

5) Durch *Salpetersäure*. Die concentrirte Salpetersäure greift fette Oele mit einer solchen Heftigkeit an, dass die Masse dadurch leicht Feuer fängt. Eine verdünntere Salpetersäure bringt, wenn man sie mit dem Oele in einem Destillationsgefäfse kocht, alle die Producte hervor, welche aus dem Lipyloxyd (Glycerin) und aus den fetten Säuren entstehen, wenn man diese für sich mit Salpetersäure behandelt.

6) Durch die *Hydrate von starken Salzbasen* werden die Oele zersetzt, das Lipyloxyd verwandelt sich in Glycerin und die fetten Säuren vereinigen sich mit dem Alkali, wie im Vorhergehenden gezeigt worden ist, und worüber ich ein Weiteres in dem Art. *Seife* anführen werde.

Die fixen Alkalien brauchen selbst nicht kaustisch zu sein, um diese Verwandlung hervorzubringen. Ein lange fortgesetztes Sieden mit ihren kohlensauren Salzen verseift die Oele aus dem Grunde, weil sich das Alkali zwischen den fetten Säuren und der Kohlensäure theilt; aber da das zweifach-kohlensaure Alkali durch das Kochen fortwährend zersetzt wird, so kann das Oel zuletzt auf diese Weise verseift werden, wenn das kohlensaure Alkali im Ueberschuss vorhanden ist.

Kaustisches Ammoniak giebt eine ähnliche Emulsion, wie die kohlensauren Alkalien, woraus das Oel durch Verdunsten des Ammoniaks oder durch Sättigen mit einer Säure oder selbst durch starke Verdünnung mit Wasser unverändert ab-

geschieden werden kann. Eine solche Verbindung von Baumöl mit kaustischem Ammoniak wird in der Heilkunde als ein äufseres reizendes Mittel unter dem Namen *Linimentum volatile* angewandt. Wird aber das Oel zu starkem kaustischen Ammoniak gesetzt und das Gemische verschlossen aufbewahrt, so wird das Oel darin mit der Zeit verseift.

Die Hydrate der alkalischen Erden verseifen die Oele im Sieden ziemlich rasch, wobei sich das Glycerin auflöst, während die fettsauren Salze unaufgelöst bleiben, in Gestalt einer pflasterähnlichen Masse. Das Hydrat der Talkerde übt jedoch diese Wirkung sehr schwierig aus, das Oel vermischt sich beim Kochen mit dem Hydrat zu einer Art Emulsion, woraus es nur durch Säuren abgeschieden werden kann, und dann sammelt es sich unverändert oben darauf an. Hat aber das Kochen lange Zeit fortgedauert, so wird das Oel doch zuletzt zersetzt, die gebildeten fettsauren Talkerdesalze schwimmen dann oben auf und darunter befindet sich eine gelbe Auflösung, welche Glycerin aufgelöst enthält, und eine nicht unbedeutende Quantität ölsaurer Talkerde, von der sie einen bitteren Geschmack hat. Talkerde, welche so hart gebrannt worden ist, dass sie in Wasser nicht zu einem Hydrat aufquillt, hat auf das Oel gar keine Wirkung, ebenso die Hydrate der eigentlichen Erden.

Von den Metalloxyden üben Bleioxyd und Zinkoxyd eine verseifende Wirkung aus. Die übrigen wirken entweder nur höchst unvollkommen oder gar nicht.

7) Durch *trockene Destillation* werden die fetten Oele zersetzt, so bald sie anfangen in's Sieden zu kommen, was gewöhnlich nicht eher als über $+250^0$ stattfindet, und bei gewissen Oelen nicht früher als zwischen $+300^0$ und $+320^0$. Dabei verflüchtigen sich Wasser, Kohlensäuregas und brennbare Gase, und die Bestandtheile der Oele bringen dann fast dieselben Producte hervor, wie wenn sie für sich destillirt werden. Die Margarinsäure geht dem gröfsten Theile nach unverändert über, aber mit Hervorbringung der flüchtigen Oele, welche bei der trockenen Destillation dieser Säure angeführt worden sind. Die Oelsäure wird fast vollkommen zerstört, sie erzeugt Brenzölsäure und die bei der Destillation dieser Säure angeführten flüchtigen Oele, und das Lipyloxyd veranlasst die Bildung des damit isomerischen Acrols, welches

sich mit diesen schon im Vorhergehenden angeführten Producten vermischt.

Die brennbaren Gase, welche sich bei der trockenen Destillation der Oele entwickeln, vermehren sich in ihrer Quantität, je höher die Temperatur wird. Lässt man das Oel tropfenweise in ein glühendes eisernes Gefäfs fallen, so verändert sich das Zersetzungsverhalten, indem dann diese brennbaren Gase in einem so grofsen Verhältnisse gebildet und so reich an Elaylgas werden, dass sie mit Vortheil zum Brennen für die Erleuchtung von Zimmern angewandt werden können. Aber es würde uns zu weit von unserem Zwecke führen, wenn ich hier diese Gasbereitung aus Oel in ihren Einzelnheiten abhandeln wollte, weshalb ich sie zum Artikel *Trockene Destillation im Allgemeinen* verschiebe, wo mehrere ähnliche Gasbereitungen angeführt werden sollen.

Die *Zusammensetzung der Oele in Betreff der Atomenzahl ihrer Grundstoffe* war eine Zeit lang der Gegenstand sorgfältiger Untersuchungen, welche jedoch niemals für ein und dasselbe Oel eine befriedigende Uebereinstimmung gaben, während die von den am meisten verschiedenen Oelen dennoch einander ziemlich nahe kamen. Nachher wurden die näheren Bestandtheile der Oele bekannt, man sah ein, dass deren relative Quantität variiren konnte, und dass die Oele aufserdem zufällige, aus den Pflanzen aufgelöste Stoffe in kleinen Quantitäten enthielten, welche ebenfalls nicht unter allen Umständen gleich sind, so dass also diese Analysen niemals zu anwendbaren Resultaten führen konnten.

Die *Anwendung der Oele* ist Jedermann so bekannt, dass hier darüber nichts angeführt zu werden braucht.

Die Anzahl der verschiedenen Oele ist sehr grofs. Fast jede Pflanzenart hat ihr oder ihre Oele. Es ist nicht meine Absicht, alle die hier aufzuführen, welche Gegenstand einer Art Untersuchung waren, sondern ich werde mich hier auf diejenigen beschränken, welche entweder eine allgemeinere Anwendung oder irgend eine besondere wissenschaftliche Merkwürdigkeit haben, z. B. wegen einer darin enthaltenen fetten Säure. Diejenigen, welche dem Thierreiche angehören, kommen erst in der Thierchemie vor, nachdem ihre Zusammensetzung als Lipyloxyd-Verbindungen theoretisch dargestellt worden ist.

Die fetten Pflanzenöle können in solche eingetheilt werden, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und solche, welche darin talgähnlich sind. Die ersteren bilden wiederum zwei Gruppen: *nicht trocknende* und *trocknende* Oele. Wir haben gesehen, dass diese Eigenschaft auf der Beschaffenheit der flüssigen Säure in ihrem Elain beruht, welche in den trocknenden verschieden ist von der der nicht trocknenden.

a. Flüssige nicht trocknende Oele.

In allen diesen besteht das Elain aus einer Verbindung von Lipyloxyd mit gewöhnlicher Oelsäure, oder aus Olein. Sie werden mit der Zeit ranzig, zähe und dickflüssig, ohne aber zu erhärten.

Baumöl ist in dem fleischigen Theile, dem Pericarpium, der Oliven, der Frucht von *Olea europaea*, enthalten. Dasselbe kommt im Handel in drei Sorten vor. Das beste oder Jungfernöl ist durch ein gelindes, kaltes Pressen erhalten. Darauf erhält man durch stärkeres Pressen in der Wärme das gewöhnliche Baumöl, und zuletzt wird eine neue Portion Oel aus dem Kuchen durch Auskochen desselben mit Wasser erhalten, wobei das Oel oben aufschwimmt und abgenommen wird. Das letztere wird nur zur Seife benutzt. Eine noch schlechtere Sorte wird durch Gährung der vor dem Auspressen in Haufen gelegten Oliven erhalten. Das Baumöl ist gewiss von allen Oelen das am meisten angewendete, und da der Olivenbaum empfindlich ist und nur in einem so kleinen Theile von Europa vorkommt, so ist das Baumöl auch theurer als viele andere fette Oele. Das Baumöl hat einen schwachen eigenthümlichen Geruch und einen milden angenehmen Geschmack. Seine Farbe ist blassgelb. Das warm gepresste, weniger gute hat einen Stich in's Grüne und einen stärkeren Geruch. Sein specifisches Gewicht ist 0,917 bei + 15°. Nach de Saussure ist es 0,9192 bei + 12°, 0,9109 bei + 25°, 0,8932 bei + 50° und 0,8624 bei + 94°. Es enthält nach einer Mittelzahl 28 Proc. Margarin, welches einige Grade über 0° anfängt in Körnern auszukrystallisiren, wodurch das Oel zuletzt erstarrt. Das warm gepresste ist an Margarin noch reicher.

Der Preis dieses Oels veranlasst häufig eine Verfälschung mit weniger theuren Oelen, wobei insbesondere das reinere,

zu Speisen angewandte, derselben ausgesetzt ist. Das Oel, womit es am leichtesten verfälscht wird, ohne bemerkt zu werden, ist das ebenfalls zu Speisen gebräuchliche Mohnöl. Dieses ist ein trocknendes Oel, dessen Elain sich nicht in Elaidin verwandeln lässt. Dies veranlasste die bei der Bereitung der Elaidinsäure, S. 377, angeführte Poutet'sche Probe, durch welche das reine Baumöl nach 24 Stunden ganz fest wird, aber, wenn es mit Mohnöl verfälscht ist, schmierig bleibt und um so weicher, je gröfser die Quantität von Mohnöl darin ist. Bei einer Einmischung von 12½ Proc. Mohnöl schwimmt ein Theil von nicht erstarrtem Oel oben auf dem zu Elaidin erstarrten. Diese Probe hat viel von ihrem Werth verloren, nachdem es ausgemittelt worden ist, dass dasselbe mit allen Oelen stattfindet, welche Olein enthalten, und dass sie selbst Mohnöl in Folge eines Gehaltes an Olein hervorbringt.

Das Baumöl ist durch die Abwesenheit von aufgelösten Stoffen ein besserer Nichtleiter für die Elektricität als andere Oele. Rousseau hat daher ein Instrument angegeben, um den Grad der nichtleitenden Eigenschaft zu bestimmen, in Vergleich mit anderen Oelen, wobei sich ein deutlicher Unterschied zeigt zwischen einem verfälschten und einem nicht mit einem anderen Oel versetzten Baumöl. Das Instrument zeigt den Grad des Leitungvermögens durch die Abweichung in einer astatischen Magnetadel an. Er glaubt gefunden zu haben, dass trocknende Oele die Elektricität 672 Mal besser leiten als Baumöl.

Das Baumöl erhält sich länger und besser, ohne zähe zu werden, als alle anderen Pflanzenöle. Die Uhrmacher bedienen sich daher desselben, nachdem sie es zuvor einer Reinigung unterworfen haben, die darin besteht, dass das Oel in eine Flasche gegossen und mitten in dasselbe eine Bleischeibe gestellt wird, worauf die Flasche verkorkt und in ein Fenster gesetzt wird, wo sie von der Sonne bestrahlt werden kann. Nach und nach überzieht sich das Blei mit einer käsigen Masse, die zum Theil zu Boden fällt, während das Oel seine Farbe verliert und wasserklar wird. Sobald das Blei nichts mehr von der weifsen Substanz bildet, wird das nun klar und farblos gewordene Oel abgegossen. Diese Veränderungen verdienten wohl wissenschaftlich untersucht zu werden.

In der Pharmacie wendet man ein Product der trockenen

Destillation des Baumöls an, welches *Ziegelsteinöl*, Oleum lateritium, Oleum philosophorum, genannt wird.

Dasselbe wird bereitet dadurch, dass man glühende Ziegelsteinstücke in das Oel taucht und sich ihre Poren damit vollsaugen lässt, worauf man die Steinstücke in eine eiserne Retorte bringt und destillirt. Dieses Verfahren hat zum Endzweck, das Ueberkochen zu umgehen, welches fast unmöglich zu vermeiden ist, wenn man das Oel für sich bei raschem Feuer destillirt. Das erhaltene Oel ist dunkelbraun, etwas dickflüssig und von unangenehmem Geruch. Durch Destillation mit Wasser bekommt man es dünnflüssig und fast farblos. Das unrectificirte wird in der Thierheilkunde gebraucht. Das rectificirte soll, nach Buchner, giftig sein.

Mandelöl wird sowohl von den süfsen als den bitteren Mandeln (*Amygdalus communis*) gewonnen. Es ist hellgelb, dünnflüssig, hat einen angenehmen Geschmack und keinen Geruch. Sein spec. Gewicht ist bei + 15° 0,917 bis 0,92. Nach Braconnot giebt es beim Erkalten bis zu — 10° 0,24 Stearin, welches bei + 6° schmilzt, und 0,76 Elain, welches in der stärksten Kälte nicht erstarrt. Schübler hingegen versichert, dass es erst bei — 20° weifslich und trübe werde, und dass es bei — 25° gänzlich erstarre. Gusserow konnte jedoch daraus kein Stearin ausziehen, und wenn er die Mandeln zuerst bei — 12°, dann bei — 4°, und endlich einige Grade über 0° auspresste, erhielt er immer dasselbe Oel, woraus er schliefst, dass das Mandelöl kein Stearin enthalte. Es wird leicht ranzig, wird von 25 Thln. kalten und 6 Thln. kochendheifsen Alkohols aufgelöst, und lässt sich mit Aether in allen Verhältnissen vermischen. Es wird in der Heilkunde gebraucht.

Rüböl, aus den Samen von *Brassica Rapa* und *Napus*, ist gelb, von eigenem Geruch, erstarrt bei — 3°,75 zu einer gelben Masse, und besteht, nach Braconnot, aus 0,46 Stearin, welches bei + 7°,5 schmilzt, und 0,54 Elain, welches den Geruch des Rüböls behält. Das spec. Gewicht des Oels von *Brassica Napus* ist = 0,9128 bei + 15°, des Oels aber von *Brassica Rapa* = 0,9167. Bei einer Temperatur von — 6° setzen sich aus beiden Oelen weifse Kügelchen von Stearin ab, und bei einigen Graden darunter erstarren sie zu einer butterartigen Masse. Die Samen von *Brassica Na-*

pus liefern 33 Proc. Oel, aber die von *Brassica Rapa* viel weniger.

Kolsaöl nennt man eine bessere Art von Rüböl, von *Brassica campestris, var. oleifera*, welches schon für sich, ohne weitere Reinigung, in Lampen gut brennt. Sein spec. Gewicht ist bei 15° = 0,9136, und es erstarrt bei — 6°,25. Der Samen giebt 39 Proc. Oel.

Senföl wird aus dem Senfsamen (*Sinapis alba* und *nigra*) gewonnen. Der zu Teig gestofsene gelbe Senfsamen giebt 36, der schwarze Senfsamen nur 18 Proc. Oel. Dieses Oel ist mild, ohne Geruch, dicker als Baumöl, von bernsteingelber Farbe; das vom gelben Senf hat bei + 15° 0,9142 spec. Gewicht, das vom schwarzen 0,9170 und gesteht unter 0°.

Das Oel der Pflaumenkerne (*Prunus domestica*) wird vorzüglich in Würtemberg bereitet. Die von den Schalen befreiten Kerne liefern 33 Proc. Oel, und dieses ist klar, gelbbraun und schmeckt dem Mandelöl ähnlich. Bei einer Temperatur von + 15° ist sein spec. Gewicht = 0,9127. Bei — 9° erstarrt es. Es wird leicht ranzig, gehört aber zu den besten Brennölen. In Würtemberg presst man auch aus den Kernen der Kirschen ein Oel.

Das *Buchöl* wird aus den Nüsssn von *Fagus sylvatica* ausgepresst, und man erhält daraus höchstens 12 Proc. eines klaren und 5 Proc. eines trüben Oels. Das Buchöl ist hellgelb, geruchlos, milde und sehr dickflüssig. Sein spec. Gewicht ist bei + 15° = 0,9225. Bei — 17° erstarrt es zu einer gelblich weifsen Masse.

Das *Haselnussöl* erhält man aus den Nüssen von *Corylus Avellana*, welche davon 60 Proc. geben. Es ist klar, hellgelb, geruchlos und von süfsem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist bei + 15° = 0,9242. Es erstarrt bei — 19°.

Behenöl. Dieses Oel wird aus den sogenannten Nuces Behen, den Früchten von Linné's *Guilandina Moringa* oder Lamark's *Moringa oleifera*, ausgepresst. Es kommt bis jetzt selten in den Drogueriehandel und es ist sehr theuer. Aber der Baum ist kürzlich auf den holländischen Besitzungen in Curaçao, Bonaire und Aruba im Grofsen angepflanzt worden, in der Absicht, das Oel davon zu gewinnen. Man kann also hoffen, dass das Oel mit der Zeit in Menge und zu einem billigeren Preise zu erhalten ist.

Es ist schwach gelblich, geruchlos, angenehm und milde schmeckend. Sein spec. Gewicht ist 0,912 bei + 15°. Unter + 15° wird es dick und es erstarrt bei noch niedrigeren Wärmegraden zu einem festen Fett. Es erhält sich längere Zeit, als andere Oele, ohne ranzig zu werden, und es besteht aus den Lipyloxyd-Verbindungen von Margarinsäure, Behensäure und Oelsäure. Man kann es zu allen den Endzwecken anwenden, wozu Baumöl gebraucht wird, und es ist ein schmackhaftes Speiseöl.

b. Flüssige trocknende Oele.

Die trocknende Eigenschaft dieser Oele hängt von der Natur der flüssigen fetten Säure in ihrem Elain ab. Ob diese Säure in allen dieselbe ist, nämlich Leinölsäure, oder ob es mehrere trocknende fette Säuren giebt, ist noch nicht untersucht worden. Es ist möglich, dass sie alle die Leinölsäure enthalten, und dass der ungleiche Grad ihrer trocknenden Eigenschaft durch ungleich grofse Einmengungen von ölsaurem Lipyloxyd, welches nicht trocknet, bedingt wird.

Leinöl wird aus dem Leinsamen (von *Linum usitatissimum*) gewonnen, welcher 22 Proc. seines Gewichts liefert. Das beste ist das durch kaltes Auspressen erhaltene. Es ist hellgelb; das in der Hitze ausgepresste ist braungelb und wird leicht ranzig. Es hat einen eigenen schwachen Geruch und Geschmack. Nach de Saussure ist sein spec. Gewicht 0,928 bis 0,932. Er fand es bei + 12° = 0,9395, bei + 25° = 0,93, bei + 50° = 0,9125 und bei + 94° = 0,8815. Bei — 20° nimmt es eine blassere Farbe an, ohne Stearin abzusetzen oder zu erstarren, aber bei — 27°,5 verwandelt es sich in eine gelbe feste Masse. Nach Gusserow erstarrt es schon bei — 16°, wenn diese Temperatur einige Tage hindurch unterhalten wird. Das Leinöl enthält nach Sacc's Berechnung 6½ Proc. margarinsaures Lipyloxyd, welches das Stearin desselben ausmacht, und woraus Sacc die Margarinsäure dargestellt und analysirt hat. Es löst sich in 5 Thln. kochenden und 40 Thln. kalten Alkohols, sowie in 1,6 Thln. Aethers auf. Das Leinöl enthält kleine Mengen von Albumin und Schleim aufgelöst; man hat angegeben, dass es auf folgende Weise davon gereinigt werden könne: das Oel wird mit so viel schwefelsaurem Bleioxyd zu-

sammengerieben, dass es wie ein dicker Rahm aussieht, und damit 3 bis 4 Tage lang stehen gelassen, während man es häufig durchschüttelt. Dann lässt man es klären und giefst es ab. Es hat nun eine hellere Farbe und trocknet rascher. Oben auf dem Bleioxydsalze liegt ein schleimiger Ueberzug, welcher weggenommen werden kann, worauf das Bleisalz zu einer neuen Operation verwendbar ist.

Verwandlungen des Leinöls. 1) Nach *längerer Zeit in der Luft.* Leinöl, welches lange in einer halbgefüllten Flasche gestanden hat, wird dick und trocknet dann weniger leicht. Es wird dann von Alkohol bedeutend leichter als das frische Oel aufgelöst, und diese Auflösung wird mit Vortheil zu den hellen Lackfirnissen gemischt, um die Sprödigkeit des Harzüberzugs zu vermindern. Unverdorben hat die Veränderungen, welche das Leinöl erleidet, wenn es lange aufbewahrt wird, und wobei es austrocknet, einer besonderen Untersuchung unterworfen. Wird es im Keller in einem unvollkommen verschlossenen Fass aufbewahrt, so setzt sich daraus ein weifses, fettiges, weiches Sediment und ein bräunliches Pulver ab. Das fettige Sediment ist nur Stearin, das eine Substanz beigemischt enthält, welche in Aether nicht auflöslich ist, und sich wie Pflanzeneiweifs verhält. Die Lösung des Stearins in Aether giebt bei freiwilliger Verdunstung das Stearin im krystallisirten Zustande. Dieses Stearin ist in 100 Thln. kalten und in 40 Thln. kochenden wasserfreien Alkohols auflöslich. Es löst sich in 50 Thln. kalten und 20 Thln. kochenden Aethers auf. Es verseift sich mit bemerkenswerther Schwierigkeit. Ein Viertel des braunen Pulvers löst sich im Wasser auf; die Lösung enthält eine gummiähnliche Substanz, welche sowohl durch verdünnte Säuren als auch durch essigsaures Kupfer gefällt wird, sich aber weder in Alkohol noch Aether auflöst. Die übrigen drei Viertel sind in den meisten Lösungsmitteln unauflöslich; Kalihydrat zieht daraus ein wenig Harz aus. Um die Substanz zu studiren, in welche sich das Leinöl während des Austrocknens verwandelt, vermischte Unverdorben das Oel mit einer hinreichenden Menge Kreide, um ein pulverförmiges Gemisch zu bekommen, und liefs dieses an einem warmen Orte vier Wochen lang stehen; nach dieser Zeit war das Oel vollkommen darin ausgetrocknet. Dann zog er die kohlensaure Kalkerde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure daraus wieder aus, und behandelte

hierauf den Rückstand mit Aether, welcher eine salbenartige Materie von theerartiger Consistenz auflöste. Das Gewicht dieser Materie, welche Unverdorben als veränderte Leinölsäure erkannte, betrug 0,15 vom Gewicht des Oels. Die Leinölsäure, welche man durch Säuren aus einer Leinölseife abgeschieden erhält, giebt, nach diesem Chemiker, in der That ein analoges Product von theerartiger Consistenz, wenn sie der Luft ausgesetzt wird. Der in Aether unlösliche Rückstand ist, nachdem er durch Chlorwasserstoffsäure von einem Rest von kohlensaurer Kalkerde befreit worden, nur trockenes Leinöl. Im vollkommen trockenen Zustande bildet er eine gelbliche zusammengeballte Masse, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, sich indessen durch diese Lösungsmittel, besonders durch den Aether, aufbläht, nach dem Trocknen aber wieder erhärtet. Er ist unlöslich in fetten und flüchtigen Oelen. Beim Behandeln mit einem Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und Alkohol verwandelt er sich in eine theerartige Substanz. Er wird zersetzt und aufgelöst von einer Lösung eines Theils Kalihydrat in 6 Thln. Wasser. Die Lösung enthält leinölsaures Kali nebst einer Verbindung einer im Wasser unlöslichen theerartigen Substanz mit Kali.

2. Durch *Salpetersäure*. Diese Verwandlung ist von Sacc untersucht worden. Wird 1 Thl. Oel auf ein Gemenge von 2 Thln. Scheidewasser mit dessen vierfachem Volum Wasser gegossen, so färbt sich das Oel bei gelinder Erwärmung schön roth, darauf fängt dasselbe an sich zu zersetzen, indem Gasblasen darin aufsteigen, die aber nicht nach salpetriger Säure riechen. Bald darauf verwandelt sich das Oel in eine rothe, membranähnliche Masse, unter starker Entwickelung von rothen Dämpfen. Durch das entwickelte Gas wird die Haut zu einer grofsen Blase ausgedehnt, so dass sie zerrieben werden muss, um sie in der Flüssigkeit zurückzuhalten. Diese Membran ist zähe und elastisch, und sie zeigt sich beim Ausziehen atlasähnlich. Zuletzt wird sie gelb und einem schmierigen Harze ähnlich, welches beim Erkalten erstarrt und dann eingemengte Krystallschuppen zeigt.

Aus der sauren Mutterlauge schiefsen beim Erkalten Oxalsäure und Korksäure an.

Der harzähnliche Körper wurde mit Wasser gekocht, um ihn von der sauren Mutterlauge zu befreien, wobei er sich

mit Blasen erfüllte, und die Dämpfe einen an Pfeffermünze erinnernden Geruch hatten. Darauf löste er sich in kaltem Alkohol auf, wobei er ein wenig Margarinsäure zurückliefs. Nach der Verdunstung des Alkohols blieb ein rothbraunes Harz zurück, welches sich mit kaustischem Alkali zu einer rothen Masse vereinigte, welche die ganze Flüssigkeit zu einer Gallerte absorbirte. Säuren schieden daraus ein dunkelbraunes Harz ab, welches aber auf der Flüssigkeit schwamm.

Dieser Körper ist bis zu einem gewissen Grade in reinem siedenden Wasser auflöslich, wobei er sich theilt in ein Harz, welches leichter als Wasser ist und darauf schwimmt, und in ein anderes, welches darin zu Boden sinkt. Die Lösung in Wasser liefs beim Verdunsten das Harz unverändert zurück.

Die Producte der fortgesetzten Zersetzung des Leinöls durch Salpetersäure sind aufser diesem Harz: Oxalsäure, eine grofse Menge Korksäure, Pimelinsäure, Kohlensäure und Wasser. Die Leinölsäure allein giebt ein schmieriges, gelbes Harz und viel Korksäure. Dieses Harz wird beim Kochen mit Wasser zuletzt braun.

3. Durch *kaustische Alkalien* wird das Leinöl verseift, aber die dadurch gebildete Seife ist wegen der leichten Zerstörbarkeit der Leinölsäure untauglich. Das leinölsaure Alkali verändert sich unaufhörlich, wie bereits bei den Salzen der Leinölsäure angeführt worden ist.

4. Durch *trockene Destillation.* Wird Leinöl in einem Destillationsgefäfse erhitzt, so giebt es, nach Sacc, ehe es noch in's Sieden gekommen ist, eine Menge weifser Dämpfe, die sich in dem Halse der Retorte zu einem farblosen, klaren Oel condensiren, mit dem Geruch nach frischem Brode. Sobald es dann anfängt zu kochen, so hören diese Dämpfe auf, die Masse bläht sich auf beim Durchbrechen einer auf ihrer Oberfläche gebildeten Haut, aber darauf kommt sie in ein gleichmäfsigeres Sieden, wobei sich das Destillat immer mehr färbt, und zuletzt bleibt ein gelatinöser, kautschuckartiger Körper zurück, worüber hinaus die Destillation von Sacc nicht fortgesetzt worden ist.

Geschieht dieses Kochen in einem offenen Gefäfse und unter Umrühren, so trocknet das Leinöl allmälig zu einer zähen und äufserst klebrigen, festhaftenden Masse ein, welche zum Vogelfangen unter dem Namen *Vogelleim* angewandt wird.

Wird sie am Ende dieses Kochens vom Feuer gehoben, die Dämpfe davon angezündet und brennen gelassen, bis sie von selbst verlöschen, oder, wenn dies zu lange fortdauert, die Flamme nach einigen Minuten durch Bedecken des Gefäfses mit einem Deckel ausgelöscht, so bleibt die Maase noch klebrig zurück; aber wird sie dann lange Zeit mit Wasser gekocht, welches mit ein wenig Salpetersäure vermischt worden ist, während man das fortgehende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt, damit die Wirkung der Salpetersäure nicht heftig wird, so verwandelt sie sich, nach L. E. Jonas, in einen elastischen Körper, welcher grofse Aehnlichkeit mit Kautschuck hat, und welchen Jonas Leinöl-Kautschuck genannt hat. Die Dämpfe, welche sich bei dem Kochen entwickeln, riechen nach Acrol. Sobald die Masse durch das Kochen vollkommen ihre klebende und festhaftende Eigenschaft verloren hat, wird die saure, ihrem Inhalte nach nicht untersuchte Flüssigkeit abgegossen, die Masse in warmem Wasser geknetet, bis dieses keine Säure mehr auszieht, und durch gelindes Erhitzen getrocknet. Sie kann nicht ohne Zersetzung geschmolzen werden.

Das Leinöl-Kautschuck ist eine braune, elastische, nicht klebende Masse, ganz ähnlich dem Kautschuck, welche sich auf frischen Schnittflächen klebend zeigt, so dass, wenn man die Flächen sogleich vereinigt, die Stücke wieder zusammenhaften, gleich wie dies mit dem natürlichen Kautschuck der Fall ist. Es ist unauflöslich in Wasser und in wasserfreiem Alkohol, aber es löst sich in reinem und alkoholfreiem Aether; zuerst schwillt es darin auf und dann löst es sich, wenn mehr hinzukommt. Dabei scheidet sich etwas in Aether Unauflösliches ab, welches die Lösung trübe macht. Durch Alkohol wird es aus der Lösung mit unveränderten Eigenschaften wieder niedergeschlagen. Von Schwefelkohlenstoff wird es ebenfalls trübe und emulsionsähnlich aufgelöst. In reinem, rectificirtem Terpenthinöl quillt es zuerst auf und dann löst es sich darin, worauf es beim Verdunsten des Oels mit unveränderten Eigenschaften zurückbleibt. In Petroleum quillt es auf, ohne sich aufzulösen.

Beim Kochen mit einer starken Kalilauge vereinigt es sich mit dem Kali, ohne aufgelöst zu werden; wird aber die Lauge ab- und warmes Wasser auf die Verbindung gegossen, so löst sie sich darin auf. Verdünnt man dagegen die Lauge mit ei-

ner gewissen Portion Wasser, so vertheilt sich die Kaliverbindung darin und löst sich, wenn noch mehr Wasser hinzukommt, gänzlich darin auf. Die Lösung ist braun. Säuren scheiden daraus einen harzähnlichen, elastischen Körper ab. Von Kali in Alkohol wird das Leinöl-Kautschuck leicht aufgelöst und daraus durch Sättigen des Kali's mit einer Säure wieder abgeschieden. Durch die Eigenschaft, sich mit Kali zu vereinigen, unterscheidet es sich von dem natürlichen Kautschuck.

Dieser Körper wird nicht blofs aus Leinöl erhalten, sondern auch aus anderen trocknenden Oelen, welche um so mehr davon hervorbringen, je trocknender sie sind. Leinöl und Wallnussöl geben achtmal so viel, als das Mohnöl.

Das Leinöl wird vor allen anderen trocknenden Oelen allgemein zu Firnissen angewandt. Das nicht vorbereitete Oel wird zu helleren Farben gebraucht, aber es bedarf dann mehrere Tage zum Trocknen.

Was man *Leinölfirniss* nennt, ist ein Leinöl, welches man vorher hat oxydiren lassen, damit es um so viel rascher trocknet. Durch diesen Oxydationsprocess wird es stärker gefärbt, bis in's Braune, und dann allgemein zu Anstrichen mit Oelfarben angewandt. Nach 24 Stunden ist es schon so trocken, dass es nicht mehr abfärbt. Es giebt zur Hervorbringung dieser vorhergehenden Oxydation mehrere Methoden. Einen solchen Firniss erhält man, wenn Leinöl in einem glasirten Topf 3 bis 6 Stunden lang über Feuer bei einer Temperatur gehalten wird, wobei es nur ganz gelinde kocht. Auf jedes Quart Oel mischt man 1 bis 2 Loth feingeriebene Bleiglätte und $\frac{1}{2}$ Loth Zinkvitriol zu. Je gelinder und länger anhaltend die Hitze ist, um so besser trocknet und weniger dunkel wird der Firniss. Das Zinksalz ist dabei ein sehr nothwendiger Zusatz. Einige befestigen es an einem Stabe und führen es damit in dem erhitzten Firniss umher, wobei das Krystallwasser des Salzes, welches durch die Hitze ausgetrieben wird, ein Sieden in der Masse veranlasst. Aufserdem ist während der Bereitung des Firnisses ein Theil des Oels durch das Bleioxyd verseift worden, und der Firniss enthält leinölsaures Bleioxyd aufgelöst, woraus das schwefelsaure Zinkoxyd Bleioxyd gegen Zinkoxyd auswechselt. Durch diese Operation durchläuft das Oel in einer kurzen Zeit die Veränderungen, welche während

seines Eintrocknens vor sich gehen, so dass es nun, in dünnen Lagen aufgetragen, in 24 Stunden trocknet. Es wird dabei eine geringe Portion Bleioxyd im Oel aufgelöst, und kann dadurch zur gröfseren Neigung zu trocknen beitragen; das meiste aber wird partiell reducirt, und findet sich auf dem Boden des Kochgefäfses als ein dunkelgraues Pulver, von dem der geklärte Firniss abgegossen wird. Man kann so durch längere Zeit fortgesetztes Kochen das Oel so weit bringen, dass es beim Erkalten fast erstarrt; man macht es dann durch Auflösung in Terpenthinöl flüssig. Der Bleigehalt im Firniss hat einen Nachtheil, der sich erst mit der Zeit auf den damit gemachten Anstrichen zeigt. Durch die Gegenwart von geringen, sonst unmerklichen Quantitäten von Schwefelwasserstoff in der Luft, wird das Bleioxyd in Schwefelblei verwandelt und der Firniss dadurch dunkler. Dies geschieht allerdings so langsam, dass es erst nach ein oder zweihundert Jahren bemerkbar wird. Aber dadurch haben die gröfsten Meisterstücke aus dem 14. oder 15. Jahrhundert jetzt eine so dunkle Farbe bekommen, dass die Malerei darauf oft nur schwierig zu unterscheiden ist. Diesem kann, nach Thénard's Versuchen, abgeholfen werden, wenn man die geschwärzte Malerei mit einem, in eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd getauchten Schwamm überstreicht, wodurch das Schwefelblei in der Oberfläche in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt wird. Zu diesem Uebelstande trägt die Gewohnheit bei, dass man beim Malen zur Nuançirung der Farben Bleiweifs, welches mit Leinöl oder Wallnussöl angerieben worden ist, zusetzt, an dessen Stelle reines Zinkoxyd mit demselben Vortheil angewandt werden könnte, ohne dass dieses denselben Uebelstand herbeiführt.

Zur Bereitung eines bleifreien Firnisses hat Jonas folgende Methode angegeben: 100 Thle. Leinöl werden in einem kupfernen Gefäfse erhitzt, bis das Oel eine gewisse höhere Temperatur erhalten hat, die jedoch nicht angegeben worden ist, dann vom Feuer genommen und tropfenweise, unter starkem Umrühren, mit 3 bis 4 Drachmen starker Salpetersäure vermischt, die dabei durch das Leinöl mit Heftigkeit zersetzt wird. Die erkaltete Masse lässt man sich klären, wozu mehrere Tage nöthig sind, worauf man sie von einem abgesetzten gelben oder braunen Schleime abgiefst. Von der Temperatur beim Zusetzen der Säure hängt es ab, ob der Firniss gelb

oder braungelb wird. Er trocknet vortrefflich, und diese Bereitungsmethode hat angefangen, in einen allgemeineren Gebrauch zu kommen und die oben angeführte ältere Bereitungsmethode zu verdrängen.

Ein englischer Fabrikant hat angegeben, dass Leinöl, wenn man es mit starkem Bleiessig schüttelt und sich dann klären lässt, einen fast ungefärbten Firniss zu hellen Farben liefert, welcher in 24 Stunden trocknet. Dies ist richtig, aber der getrocknete Ueberzug, welcher zwar nicht mehr klebt, bleibt sehr lange Zeit so weich, dass er tiefe Eindrücke von dem Nagel annimmt. Liebig hat nachher diese Bereitungsmethode wiederholt und folgende specielle Vorschrift dazu gegeben: 20 Thle. frisches und kalt gepresstes Leinöl werden genau mit 1 Thl. geschlämmtem, trocknen Bleioxyd vermischt und eine Lösung von 1 Thl. Bleizucker in 5 Thln. Wasser, welche vorher mit 1 Thl. feingeriebener Bleiglätte gekocht worden ist und wovon das ungelöste nicht abfiltrirt zu werden braucht, hinzugesetzt. Die Masse wird gut durchgeschüttelt, gelinde erwärmt, dabei zuweilen umgeschüttelt, und darauf das Oel in der Wärme klären gelassen. Es wird jedoch nicht so völlig klar, dass es nicht durch Baumwolle filtrirt werden müsste. Es kann darauf in einer Flasche in der Sonne gebleicht werden, und will man es frei von Blei haben, so wird es mit verdünnter Schwefelsäure gut durchgeschüttelt, welche das Bleioxyd ausfällt.

Das margarinsaure Lipyloxyd in dem Firniss hat bei diesen Bereitungen keine Veränderung erlitten, und die Gegenwart desselben scheint, nach Sacc's Versuchen, eine nothwendige Bedingung zu sein, wenn nicht der Firnissüberzug mit der Zeit rissig werden soll.

Die gewöhnliche Buchdruckerschwärze wird aus Leinöl gemacht. Das Oel wird hierzu eine Zeit lang gekocht, so lange nämlich, bis der immer dicker und stinkender werdende Dampf zeigt, dass sich der Firniss gebildet hat. Während des Kochens wird eine Zeit lang gut ausgetrocknetes Brod an hölzernen Spiefsen in das Oel gehalten, wodurch das Gelbwerden der Schwärze auf dem Papier verhindert werden soll. Nach gehörigem Einkochen wird der Kessel vom Feuer genommen, der Deckel geöffnet und das Oel durch einen in den Dampf gehaltenen brennenden Span angezündet. Es

wird so, unter stetem langsamen Umrühren etwa 5 Minuten brennen gelassen, und die Flamme dann, wenn sie nicht von selbst verlischt, durch Auflegung des Deckels ausgelöscht. Der Kessel wird dann durch Eingraben in die Erde schnell abgekühlt. Nach dem Erkalten wird dem Oel gut durchgebrannter Kienrufs zugemischt, und so lange damit gerührt, bis keine Klümpchen von Kienrufs in der Farbe mehr zu sehen sind.

Wallnussöl wird aus den Kernen der Wallnüsse (*Juglans regia*) gewonnen. Frisch ist es grünlich, wird aber mit der Zeit blassgelb. Sein spec. Gewicht ist, nach de Saussure, bei + 12° = 0,9283, bei + 25° = 0,9194, bei + 94° = 0,871. Es ist ohne Geruch, und hat einen angenehmen Geschmack. Bei — 15° verdickt es sich und bei — 27°,5 gesteht es zu einer weifsen Masse. Die Nusskerne geben 50 Proc. ihres Gewichts an Oel. Es trocknet besser als Leinöl, und wird deshalb in der feineren Oelmalerei statt jenes gebraucht.

Hanföl wird aus dem Hanfsamen (*Cannabis sativa*) gewonnen. Frisch ist es grüngelb, wird aber mit der Zeit gelb. Es hat einen unangenehmen Geruch, aber einen milden Geschmack. In kochendem Alkohol löst es sich in allen Verhältnissen auf, aber von kaltem bedarf es 30 Theile. Es verdickt sich erst bei — 15° und erstarrt bei — 27°,5. Der Hanfsamen giebt ohngefähr 25 Proc. Oel. Es wird viel zum Brennen auf den Lampen gebraucht, wobei es jedoch den Uebelstand hat, sich da, wo es aufsen auf die Lampen kommt, als ein zäher, schwer wegzubringender Firniss zu befestigen. Man hat diesem durch Einschmelzen von $\frac{1}{8}$ Butter abzuhelfen gesucht, wodurch es weniger leicht eintrocknet. Auch wird es in Menge zur Bereitung von grüner Seife und zu Firnissen zum Anstreichen gebraucht.

Mohnöl wird aus dem Mohnsamen (*Papaver somniferum*) ausgepresst. Im Ansehen und Geschmack gleicht es dem Baumöl, und enthält nichts von den narkotischen Eigenschaften des Opiums. Sein spec. Gewicht ist bei + 15° = 0,9249. Es gesteht bei — 18°, wird aber selbst nach mehreren Stunden nicht bei — 2° flüssig. Es wird von 25 Thln. kalten und 6 Thln. kochendheifsen Alkohols aufgelöst, und lässt sich leicht mit Aether in allen Verhältnissen vermischen. Es wird im südlichen Deutschland und Frankreich zu Speisen angewendet.

Madiaöl. Dieses Oel wird aus dem Samen von *Madia*

sativa ausgepresst, einer vor nicht langer Zeit aus Amerika nach Europa eingeführten Oelpflanze, deren Samen 30 bis 40 Proc. Oel geben. Dieses Oel hat eine tief gelbe Farbe und einen eigenthümlichen, nicht sehr angenehmen Geruch, aber wenig Geschmack, der jedoch hintennach an den Geruch erinnert. Dieses Oel ist von Riegel chemisch untersucht worden. Sein spec. Gew. ist im rohen Zustande = 0,935 und nach der Reinigung mit Schwefelsäure = 0,9286 bei + 15°. Es erstarrt, nach Riegel, erst bei — 22°,5, aber nach Winckler zwischen — 10° und — 11° *). Es löst sich in 30 Thln. kalten und 6 Thln. siedenden Alkohols. Das kalt gepresste Oel scheidet beim Vermischen mit 2 Proc. concentrirter Schwefelsäure sehr wenig vom einem schwarzgrünen Körper ab, aber das warm ausgepresste giebt damit einen höchst bedeutenden Niederschlag, welcher sich schwierig und erst nach längerer Zeit daraus absetzt. Es absorbirt Sauerstoff aus der Luft, und es hatte, bei Riegel's Versuchen, in 5 Monaten sein 150faches Volumen Sauerstoffgas aufgenommen und dadurch eine dickflüssigere Beschaffenheit bekommen. Das kalt gepresste Oel brennt sehr gut in Lampen, ohne eine Kohlenkruste abzusetzen, und leuchtet sehr gut, aber es brennt in einerlei Zeit etwas rascher weg als Kolsaöl bei gleichem Docht.

Es absorbirt Stickoxydgas und bekommt dadurch eine braunrothe Farbe, die in der Luft wieder verschwindet und das Oel farblos zurücklässt, aber es bildet sich kein Elaidin. Durch gelinde Digestion mit Bleioxyd verliert das Oel ebenfalls den gröfsten Theil seiner Farbe und bekommt dagegen eine gröfsere Consistenz. Riegel giebt an, dass das Oel farblos wird, wenn 500 Thle. davon gelinde mit 1 Thl. chlorsaurem Kali und 2 Thln. Salzsäure digerirt werden, wobei ein wenig chlorige Säure oder Chloroxyd weggeht. Es trennt sich leicht von dem Liquidum, und es kann dann mit Wasser von dem Reste desselben befreit werden, aber das so gebleichte Oel ist immer chlorhaltig. Es verseift sich leicht, und die gebildete Seife giebt bei der Destillation mit überschüssiger Weinsäure keine Spur einer flüchtigen fetten Säure. Die Seife ist weifs und fest, besonders nach dem Abscheiden mit Kochsalz. Nach Leuchs ist die daraus abgeschiedene fette

*) Vermuthlich ist das erstere Oel kalt und das letztere warm ausgepresst gewesen.

Säure fest und diese schiefst aus Alkohol in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln an. Da dieses Oel erst in so grofser Kälte erstarrt, so sollte man darin eine überwiegende Quantität von einer flüssigen Säure vermuthen. Die krystallisirende Säure besteht, nach Leuch's Analyse ihres Silbersalzes, aus $C^{32}H^{60}O^3$, und die krystallisirte enthält aufserdem 1 At. Wasser. Wenn diese Analyse ein zuverlässiges Resultat gegeben hat, so weist sie aus, dass die Säure in dem Madiaöl keine von denen ist, welche im Vorhergehenden beschrieben wurden. Die Fette oder fetten Säuren des Madiaöls verdienen also einer ausführlicheren Untersuchung.

Das Madiaöl wird zu Speisen, zum Brennen und zur Bereitung eines guten und wenig gefärbten Firnisses angewandt.

Ricinusöl wird durch Auspressen aus dem Samen von *Ricinus communis* erhalten. Die zum Pressen zermalmte Masse ist sehr zähe und schleimig, so dass sie theils das Presstuch verstopft, theils beim starken Pressen dem Oele folgt. Landerer hat daher vorgeschrieben, sie mit ihrer halben Gewichtsmenge Sägespänen oder Kleie zu vermischen, und erst dann auszupressen. Der Kuchen wird zerstofsen und noch einmal ausgepresst. Ein grofser Theil Ricinusöl, welcher in den Handel kommt, ist, um diesen Uebelstand zu vermeiden, durch Auskochen des zerstofsenen Ricinussamen mit Wasser bereitet worden, wobei es sich oben auf ansammelt. Aber da das Ricinusstearin nicht in Wasser schmilzt, so enthält das ausgekochte Oel nichts davon. Im Vorhergehenden haben wir gesehen, dass dieses Oel von Lipyloxyd-Verbindungen mit ganz eigenthümlichen Säuren ausgemacht wird. Es ist theils gelb, theils farblos, dickflüssig, und sein spec. Gewicht ist, nach de Saussure, bei $+ 12^0 = 0{,}9699$, bei $+ 25^0 = 0{,}9575$ und bei $+ 94^0 = 0{,}9081$. Es ist ohne Geruch und von mildem Geschmack; bei $- 18^0$ erstarrt es zu einer durchsichtigen gelben Masse. Der Luft ausgesetzt, wird es ranzig, zäher, dicker und trocknet endlich ein. Bei $+ 265^0$ fängt es an sich zu zersetzen. Mit Alkohol und Aether lässt es sich in allen Proportionen vermischen, wobei sich fremde, dem Oel beigemischte Substanzen ausscheiden.

Verwandlungen des Ricinusöls. 1. Durch *trockene Destillation.* Diese ist von Bussy und Lecanu studirt worden. Erhält man das Oel in einer Retorte bei einer Temperatur

von + 265°, so kommt es in's Sieden, und es destillirt eine ölartige Masse in die Vorlage über, ohne dass sich bemerkenswerth ein Gas dabei bildet. In dieser Temperatur geht ungefähr $\frac{1}{3}$ vom Gewicht des Oels über, so dass dann die Destillation aufhört. Wird dann die Temperatur erhöht, so fängt die Masse auf ein Mal an sich aufzublähen und überzusteigen. Man unterbricht daher die Operation bei diesem Punkt, nimmt die Retorte vom Feuer und lässt sie erkalten. Der Rückstand in der Retorte beträgt 63 Proc. vom Gewicht des Ricinusöls.

Es wird von einem neu gebildeten, ganz eigenthümlichen Körper ausgemacht, welcher hellgelb, elastisch und voller Luftblasen ist. Er ist neutral, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen; aber wenn er noch etwas unverändertes Ricinusöl oder noch daraus gebildete flüchtige Producte zurückhält, so können diese mit Alkohol oder Aether ausgezogen werden. Verdünnte Säuren haben ebenfalls keine Wirkung darauf. Aber von kaustischer Lauge wird er aufgelöst, indem er damit eine seifenartige Verbindung liefert. Ob sich dabei Glycerin in der Lösung bildet, ist von Bussy und Lecanu anzugeben vergessen worden. Die Kalilösung enthält eine eigenthümliche fette Säure, welche wir

Aporicinsäure nennen können. Sie wird aus der Seife durch schwache Uebersättigung des Kali's mit Schwefelsäure oder Salzsäure abgeschieden, worauf man sie durch wiederholtes Schütteln mit reinem und warmem Wasser auswäscht. Die Aporicinsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur klebrig, schmilzt zwischen + 18° und + 20°, röthet Lackmus, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in wasserfreiem Alkohol, aber darin schwer löslich, wenn er wasserhaltig ist. Im Uebrigen ist diese Säure nicht weiter untersucht worden, weder in Betreff ihrer Zusammensetzung noch ihrer übrigen Eigenschaften.

Die flüchtigen Stoffe, welche bei der Destillation des Ricinusöls übergehen, werden mit Wasser destillirt, so lange mit dessen Dämpfen noch etwas davon übergeht, wobei sie auf dem in der Retorte zurückbleibenden Wasser Ricinsäure und Ricinölsäure zurücklassen. Was übergegangen ist, wird von flüchtigen, acrolhaltigen Oelen ausgemacht, welche nach dem Trocknen mit Chlorcalcium 0,815 spec. Gewicht haben. Bei —18° bis —20° schiefst daraus ein fester Körper in Krystallen an, der nach dem Abgiefsen des Flüssigen wohl ausgepresst

wird, worauf man ihn in Alkohol und Aether auflöst und durch deren Verdunstung in regelmäfsigen Krystallen erhält.

Das flüchtige von den Krystallen abgegossene Oel scheidet, wenn man es mit einer Lösung von Kalihydrat in Wasser schüttelt, Acrol ab, und es enthält dann nach dem Trocknen über Chlorcalcium mehrere flüchtige Oele, von denen es Bussy glückte, eines abzuscheiden, welches den gröfseren Theil davon ausmacht, und dies geschah auf die Weise, dass das Oel für sich destillirt wurde und nun das, was dabei überging, während sich der Siedepunkt zwischen + 155° und + 158° erhielt, besonders aufgefangen wurde. Dieses Oel hat Bussy *Oenanthol* genannt, weil es bei seiner Oxydation die Säure hervorbringt, welche von Meyer den Namen Oenanthylsäure erhalten hat, für welche wir aber den etwas veränderten Namen Aboleïnsäure, S. 398, angenommen haben. Da dieses Oel zu einer eignen Klasse derjenigen Oele gehört, welche Sauerstoff enthalten, für welche die allgemeine Endigung al angewandt worden ist, so wollen wir diesen Körper

Ricinal nennen. Das Ricinal ist farblos, leichtflüssig, riecht stark, durchdringend, aromatisch und nicht unangenehm, schmeckt zuerst süfslich und nachher anhaltend scharf. Es bricht das Licht sehr stark und hat 0,8271 spec. Gewicht bei + 7°. Es erstarrt nicht bei einer ansehnlichen Anzahl von Graden unter 0°, kocht zwischen + 155° und + 158° und destillirt über, aber der Rückstand wird zuletzt gefärbt, und er enthält dann freie Säure, selbst wenn man dabei den Zutritt der Luft möglichst verhindert hat. Wasser löst es nicht auf, nimmt aber den Geruch davon an. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst.

Das Ricinal nimmt beim Schütteln mit Wasser ein wenig von diesem auf. Erhitzt man es dann, so fängt es wenige Grade über + 100° an zu sieden, aber es sind hauptsächlich Wasserdämpfe, welche dann gebildet werden. Kühlt man wasserhaltiges Ricinal unter 0° ab, und erhält es dann lange Zeit so abgekühlt, so schiefst daraus eine Verbindung davon mit Wasser in Krystallen an, welche sich bei + 5° bis 6° erhalten. Darüber schmilzt sie allmälig und scheidet dann Wasser ab. Das Ricinal besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	73,529	14	73,684
Wasserstoff	12,291	28	12,281
Sauerstoff	14,180	2	14,035

$= C^{14}H^{28}O^2$. Sein Gas hat nach Versuchen 4,10 spec. Gewicht, zufolge der Rechnung nach einer Condensation zu 4 Vol. = 4,002. Das krystallisirte wasserhaltige Ricinal ist $= \dot{H} + C^{14}H^{28}O^2$.

Gleichwie alle Verbindungen, welche in die Klasse der Aldehyde gerechnet werden, so oxydirt sich auch leicht das Ricinal, wobei es in wasserhaltige Abolinsäure verwandelt wird. Man kann es nicht, nachdem es mit Barytwasser geschüttelt worden ist, um freie Säure auszuziehen, in eine trockene Flasche giefsen, ohne dass es durch die Berührung mit der Luft die Eigenschaft wieder erhält, Lackmuspapier zu röthen. Aber diese Oxydation geschieht ungleichmäfsig und selten vollständig.

Salpetersäure bringt bei 0° eine unerwartete Veränderung hervor. Sie verändert nicht seine Zusammensetzung, sondern sie setzt die Bestandtheile zu einer krystallisirten Verbindung um. Schüttelt man es mit 2 bis 3 Thln. Salpetersäure bei 0°, so färbt sich die Flüssigkeit schwach rosenroth, welche Farbe bald wieder verschwindet, und giefst man dann nach 24 Stunden die Masse auf eine flache Schale aus, stets an einem kalten Orte, so bildet sich auf ihrer Oberfläche eine Krystallisation, welche wie salpetersaures Ammoniumoxyd aussieht. Zuweilen erstarrt die Masse zu einem Magma von feinen Krystallen. Das Product ist weifs, geruchlos, hart, spröde und röthet Lackmuspapier. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, aber es kann aus einer im Sieden gesättigten Lösung darin umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen schmilzt es, kocht bei + 230°, und es kann dann noch durch starke Abkühlung zum Krystallisiren gebracht werden. Lässt man es lange Zeit bei + 10° bis + 12° in der Luft liegen, so schmilzt es wieder, aber es erstarrt dann nicht mehr, selbst nicht bei — 15°, wenn nicht die Kälte sehr lange Zeit unterhalten wird. Diese Modification kann

Pararicinal genannt werden. Das geschmolzene Pararicinal ist jedoch nicht in seinen früheren Zustand zurückgekehrt, indem es ganz geruchlos ist. Die Lösungen von Kali, Natron

und Ammoniak wirken nicht darauf. Diese Wirkung der Salpetersäure ist von derselben Natur, wie die der salpetrigen Säure auf Oelsäure bei ihrer Veränderung in Elaidinsäure. Vielleicht entsteht die vorübergehende rothe Färbung durch eine geringe Oxydation auf Kosten der Salpetersäure, wodurch salpetrige Säure gebildet wird, die das Uebrige umsetzt.

Salpetersäure verwandelt das Ricinal in der Wärme mit Entwickelung von Stickoxydgas in Aboleinsäure. Aber dabei bilden sich gleichzeitig eine andere flüchtige fette Säure und ein flüchtiges Oel, welches den Geruch des Zimmtöls hat, und welches damit überdestillirt, aber durch alkalisches Wasser und nachherige Rectification davon abgeschieden werden kann. Die neu gebildete Aboleinsäure wurde allein und in Verbindung mit Basen untersucht und analysirt, um über ihre Natur sicher zu werden. Chlorsäure, selbst in verdünntem Zustande, verwandelt das Ricinal ebenfalls in Aboleinsäure.

Salpetersaures Silberoxyd, gemengt mit Ammoniak, bildet mit Ricinal ein weifses Magma, worin das Silber beim Erhitzen reducirt wird, was dann mit einem zähen, fetten, gelben Körper gemengt ist.

Durch Kalihydrat wird das Ricinal, nach Williamson, auf eine sehr merkwürdige Weise verwandelt. Nach fortgesetzter Einwirkung hat sich ein ölähnlicher Körper auf der Oberfläche abgeschieden und das Kalihydrat mit Aboleinsäure verbunden. Das abgeschiedene Oel wurde analysirt und aus 76,49 Proc. Kohlenstoff und 12,4 Proc. Wasserstoff zusammengesetzt gefunden. Bei der Destillation des Ricinals mit der Kalilösung ging mit den Wasserdämpfen ein Oel über, welches eine andere Zusammensetzung hatte, nämlich 71,8 Proc. Kohlenstoff und 12,49 Proc. Wasserstoff. Williamson hält es für wahrscheinlich, dass das Ricinal ein Halid sein und bestehen könne aus Aboleinsäure verbunden mit einem organischen Oxyd. In diesem Falle besteht es aus $C^{28}H^{56}O^{4}$; wird davon 1 At. Aboleinsäure abgezogen, so bleibt $C^{14}H^{30}O$ übrig; wird davon dann das Oxyd unverändert abgeschieden, so enthält es 78,55 Proc. Kohlenstoff und 13,98 Proc. Wasserstoff, und nach der Vereinigung mit 1 At. Wasser 72,46 Proc. Kohlenstoff und 13,76 Proc. Wasserstoff. Diese Wasserstoffgehalte übersteigen so bedeutend die gefundenen, dass der ölähnliche Körper sehr deutlich durch eine Verwandlung gebildet worden ist, wahrscheinlich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, mit dem

sich Wasserstoff oxydirt hat, wodurch ein organisches Oxyd von einer weniger einfachen Zusammensetzung entstanden ist.

Dieser fettähnliche Körper wird auch durch Schmelzen mit Kalihydrat und durch Kochen mit Barythydrat gebildet.

Das Ricinal absorbirt Ammoniakgas und krystallisirt damit; durch mehr wird es zähe und zuletzt flüssig; dann haben sie sich zu gleichen Aequivalenten verbunden, aber durch Wasser werden sie wieder so geschieden, dass unverändertes Ricinal oben auf schwimmt.

Wird das Ricinal in seiner 4fachen Volumenmenge Alkohol aufgelöst und Chlorgas hineingeleitet, bis ein rauchendes, bräunliches Gemische entstanden ist, so fällt Wasser, nach Williamson, aboleinsaures Aethyloxyd daraus. Das Chlor hat zuerst durch Bildung von Salzsäure den Ueberschuss von 1 Aequivalent Wasserstoff weggenommen und darauf durch Zersetzung von 1 At. Wasser, mit dessen Wasserstoff ebenfalls Salzsäure gebildet worden ist, 1 Atom Aboleinsäure hervorgebracht, welche sich darauf mit 1 At. neu gebildetem Aethyloxyd vereinigte.

Das Ricinal wechselt Wasserstoff gegen Chlor aus und verwandelt sich dadurch, nach Williamson's Versuchen, in einen dickflüssigen, unangenehm riechenden Körper $= C^{14}H^{22}Cl^{6}O^{2}$.

2. Durch *kaustische Alkalien* wird das Ricinusöl, gleichwie die übrigen Oele, sehr leicht verwandelt. 8 Thle. Oel erfordern 2 Thle. Kalihydrat in 2 Thln. Wasser aufgelöst, und die Verseifung hat in wenigen Minuten stattgefunden. Die Verbindung der fetten Säuren mit dem Kali wird nicht durch einen Ueberschuss an Kali ausgefällt, was aber durch Kochsalz geschieht, wenn man es der Lösung zusetzt. Man erhält von dem Oel 94 Proc. fetter Säuren und 8 Proc. Glycerin.

3. Durch *wasserfreien Alkohol* und Salzsäuregas wird das Ricinusöl, nach Rochleder, auf die Weise verseift, dass aus dem Alkohol Aethyloxyd gebildet wird, welches sich mit den fetten Säuren vereinigt, während das Lipyloxyd mit dem aus dem Alkohol gebildeten Wasser zu Glycerin zusammentritt. Das Ricinusöl wird in absolutem Alkohol aufgelöst und Salzsäuregas in die warme Lösung bis zu einer gewissen Quantität eingeleitet. Wird die Lösung dann mit Wasser geschüttelt, so scheidet sich das noch unveränderte Oel mit einem Theil der Aethyloxyd-Verbindungen oben auf der Flüssigkeit ab. Die klare Wasserlösung wird im Wasserbade verdunstet, wobei

Salzsäure, Wasser und Alkohol weggehen, während eine gelbe syrupdicke Flüssigkeit zurückbleibt, woraus Aether die Aethyloxyd-Verbindungen auszieht, welche die Lösung enthält, mit Zurücklassung von Glycerin, welches in einem luftleeren Raume, in welchen man Schwefelsäure und Kali- oder Kalkhydrat daneben gestellt hat, völlig ausgetrocknet wird. Das Glycerin bleibt dann in Gestalt eines schwach gelblichen Syrups zurück.

Das Ricinusöl ist ein vortreffliches Abführungsmittel. Man schrieb diese Eigenschaft einem scharfen, in den Kernen enthaltenen Stoffe zu, aber Guibourt hat gezeigt, dass dieser scharfe Stoff so flüchtig sei, dass er durch die beim Auspressen oder Auskochen des Oels angewandte Temperatur verfliege, und Nase und Augen reize, während das Oel mild und mit Beibehaltung seiner medicinischen Eigenschaft, zurückbleibe. Französiche Pharmaceuten schrieben vor, dass es ausgekocht und nicht ausgepresst, oder wenigstens nach dem Auspressen mit Wasser gekocht sein müsse, damit es nicht ein zu heftiges Abführungsmittel sei. Neuerlich hat Soubeiran zu zeigen gesucht, dass die abführenden Wirkungen des Ricinusöls von einem scharfen Harze herrühren, dessen Gegenwart er auf folgende Weise dargethan hat: Man behandelt das Oel mit so viel Kalihydrat, als zu seiner Verseifung gerade nöthig ist, fällt die Lösung der Seife durch Chlorcalcium, und löst den Niederschlag in kochendem Alkohol auf. Während des Erkaltens scheidet sich dann die Kalkseife wieder aus. Hierauf wird die Flüssigkeit gänzlich verdunstet, und der gebliebene Rückstand mit Aether behandelt, welcher daraus das Harz auflöst, und die Kalkseife zurücklässt. Aber Soubeiran hat nicht gezeigt, bis zu welchem Grade die vom Aether aufgelöste Substanz purgirend wirkt.

Crotonöl. Unter diesem Namen hat man neuerlich in der Heilkunde das Oel aus dem Samen von *Croton Tiglium* anzuwenden angefangen. Es wird theils durch Auspressen, theils durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen. Die Samen enthalten ihr halbes Gewicht davon. Dieses Oel ist honiggelb, von der Consistenz des Baumöls, riecht wie Jalappenharz, schmeckt brennend und erregt im Halse Entzündung. Es wird sowohl von Alkohol als Aether aufgelöst. Werden die Samen mit Aether ausgezogen, so erhält man, nach

Nimmo, 60 Proc. ihres Gewichtes Oel, von welchem Alkohol ⅔ auflöst, welches abführendes Oel ist, und ⅓ zurücklässt, welches mild ist.

Anstatt noch mehrere von den fetten flüssigen Oelen zu beschreiben, will ich hier, gröfstentheils nach Schübler, tabellarisch zusammengestellte Angaben über mehrere von diesen Oelen anführen.

Specifisches Gewicht, Farbe und trocknende Eigenschaften der Oele:

Oel der Samen von:	Spec. Gew. bei +15°C.	Farbe.	Troknende Eigenschaften.
Prunus domestica L.	0,9127	gelbbraun	salbenartig
Brassica Napus oleifera Dec.	0,9128	»	»
Brassica campestris oleifera Dec.	0,9136	»	»
Brassica praecox Dec.	0,9139	»	»
Brassica Napobrassica Mill.	0,9141	»	»
Sinapis alba L.	0,9142	hellgelb	»
Brassica Rapa L.	0,9167	gelbbraun	»
Sinapis nigra L.	0,9170	»	»
Olea europaea L.	0,9176	farbenlos	»
Amygdalus communis L.	0,9180	»	»
Raphanus sativus L.	0,9187	gelbbraun	»
Vitis vinifera L.	0,9202	grüngelb	trocknet langsam aus.
Fagus sylvatica L.	0,9225	gelblich	salbenartig.
Cucurbita Pepo L.	0,9231	hellgelblichbraun	trocknet langsam aus.
Nicotiana Tabacum L.	0,9232	gelblich	trocknend.
Lepidium sativum L.	0,9240	gelbbraun	trocknet langsam aus.
Corylus Avellana L.	0,9242	hellgelb	salbenartig.
Papaver somniferum L.	0,9243	blassgelb	trocknend.
Atropa Belladonna L.	0,9250	hellgelb	trocknet langsam aus.
Myagrum sativum L.	0,9252	gelblich	trocknend.
Juglans regia L.	0,9260	hellgelb	»
Helianthus annuus L.	0,9262	»	trocknet langsam aus.
Cannabis sativa L.	0,9276	grünlichgelb	trocknend.
Hesperis matronalis L.	0,9282	bräunlich	»
Pinus Picea Duroi	0,9258	hellgelb	»
Pinus sylvestris L.	0,9312	gelblichgrau	»
Linum usitatissimum L.	0,9347	hellgelb	»
Reseda Luteola L.	0,9358	grün	»
Evonymus europaeus L.	0,9360	rothbraun	salbenartig.
Ricinus communis L.	0,9611	gelblich	trocknet langsam aus.

Flüssigkeit und Erstarrungspunkt der Oele:

Oel der Samen von:	Zeit, welche es zum Ausfliefsen bedarf in Secunden bei		Flüssigkeit, wenn die des Wassers = 1000 ist, bei		Das Oel ist folglich weniger flüssig als Wasser bei		Erstarrungspunkt in Graden nach Celsius.
	+15°	+ 7°,5	+15°	+ 7°,5	+15°	+ 7°,5	
Ricinus communis L.	1830″	3390″	4,9	2,6	103 Mal	377 Mal	−17,5°
Olea europaea L.	195	284	46,1	31,6	21,6	31,5	+ 2,5
Cucurbita Pepo L.	185	240	48,6	37,5	20,5	26,6	−15.
Corylus Avellana L.	166	218	54,2	41,2	18,4	24,2	−18,8
Brassica campestris oleifera Dec. .	162	222	55,5	40,5	18,0	22,4	− 6,3
Brassica Napus oleifera Dec. .	159	204	56,6	44,1	17,6	22,6	− 3,8
Fagus sylvatica L.	158	237	56,9	37,9	17,5	26,3	−17,5
Sinapis alba L. .	157	216	57,3	41,7	17,4	24,0	−16,3
Amygdalus communis L. . . .	150	209	60,0	43,0	16,6	23,3	−21,3
Brassica praecox Dec.	148	205	70,8	43,9	16,4	22,7	−10.
Evonymus europaeus L. . . .	143	210	62,9	42,8	15,9	23,3	−20.
Raphanus sativus L.	143	197	62,9	45,6	15,9	21,9	−16,3
Brassica Napobrassica Mill. . .	142	200	63,3	45,0	15,8	22,2	− 3,8
Sinapis nigra L. .	141	175	63,8	51,4	15,6	19,4	−17,5
Brassica Rapa L. .	136	198	66,1	45,4	15,1	22,0	− 7,5
Papaver somniferum L. . . .	123	165	73,1	54,5	13,6	18,3	−18,8
Myagrum sativum L.	119	160	75,6	56,2	13,2	17,7	−18,8
Atropa Belladonna L.	118	157	76,2	57,3	13,1	17,3	−27,5
Helianthus annuus L.	114	148	78,9	60,8	12,6	16,4	−18,8
Pinus sylvestris L.	107	151					
Lepidium sativum			84,1	59,6	11,8	16,7	−30.
L.	103	130	87,3	69,2	11,4	14,4	−15.
Vitis vinifera L. .	99	128					
Prunus domestica			90,9	70,3	11,0	14,2	−16,3
L.	93	132	66,7	68,1	10,3	14,7	− 8,8
Nicotiana Tabacum L.	90	122	100,0	73,7	10,0	13,5	
Hesperis matronalis L.	89	112	101,1	80,3	9,8	12,4	
Juglans regia L.	88	106	101,2	84,9	9,7	11,8	−27,5
Linum usitatissimum L. . . .	88	104	102,2	86,5	9,7	10,5	−27,5
Cannabis sativa L.	87	107	103,4	84,2	9,6	11,9	−27,5
Pinus Picea Duroi	85	102	105,8	88,2	9,4	11,3	−27,5
Reseda Luteola L.	73	96	123,7	93,7	8,0	10,7	—
Destillirtes Wasser	9″	9″	1000	1000	—	—	*)

*) Diese waren bei — 15° flüssig.

Verbrennlichkeit der Oele:

In Lampen ohne Docht.

Oel der Samen von:	Quantität (in einer Stunde) von verbranntem Oel.	Quantität (in einer Stunde) von verdunstetem Wasser.
Olea europaea L.	53,1 Gr.*)	150 Gr.
Helianthus annuus L.	40,1	133
Myagrum sativum L.	36,0	105
Cucurbita Pepo L.	34,2	101
Reseda Luteola L.	34,1	100
Amygdalus communis L.	33,5	99
Corylus Avellana L.	32,5	97
Evonymus europaeus L.	32,1	95
Cannabis sativa L.	31,4	94
Prunus domestica L.	30,8	90
Fagus sylvatica L.	30,5	87
Pinus Picea Duroi	30,0	84
Sinapis alba L.	29,3	82
Atropa Belladonna L.	29,0	82
Brassica Rapa L.	27,5	70
Brassica campestris ol. Dec.	26,9	68
Pinus sylvestris L.	26,5	65
Lepidium sativum L.	24,4	58
Linum usitatissimum L.	24,2	57
Juglans regia L.	23,4	55
Ricinus communis L.	23,3	46
Brassica Napus ol. Dec. **)	23,1	54
Raphanus sativus L.	20,0	42
Papaver somniferum L.	19,8	41
Brassica Napobrassica Mill.	18,7	39
Vitis vinifera L.	18,4	33
Nicotiana Tabacum L.	17,7	36
Brassica praecox Dec.	16,7	35
Brassica Napus ol. Dec. ***)	12,0	22
Sinapis nigra; Hesperis matronalis L.	verlöschen in wenigen Minuten	

In Lampen mit Docht.

Oel der Samen von:	Quantität (in einer Stunde) von verbranntem Oel.	Quantität (in einer Stunde) von verdunstetem Wasser.
Prunus domestica L.	68 Gr.	260 Gr.
Olea europaea L.	62	230
Evonymus europaeus L.	61	225
Corylus Avellana L.	53,4	190
Amygdalus communis L.	52,8	183
Helianthus annuus L.	51,8	185
Fagus sylvatica L.	50,0	170
Pinus Picea Duroi	49,8	164
Brassica praecox Dec.	48,5	169
Pinus sylvestris L.	47,3	160
Ricinus communis L.	47,0	168
Cannabis sativa L.	46,0	155
Juglans regia L	45,0	150
Reseda Luteola L.	44,0	148
Brassica Napus ol. Dec. **)	43,8	144
Cucurbita Pepo L.	43,7	135
Raphanus sativus L.	43,0	138
Brassica campestris ol. Dec.	42,7	140
Lepidium sativum L.	42,0	137
Brassica Napus ol. Dec. ***)	40,0	133
Linum usitatissimum L.	38,7	121
Atropa Belladonna L.	38,2	110
Vitis vinifera L.	37,0	120
Myagrum sativum L	34,0	101
Nicotiana Tabacum L.	33,2	95
Brassica Rapa L.	33,0	94
Papaver somniferum L.	31,0	80
Sinapis alba L.	29,8	78
Brassica Napobrassica Mill.	29,4	70
Sinapis nigra L.	25,0	68
Hesperis matronalis L.	24,0	59

*) Gr. bedeutet Gran.
**) Mit Schwefelsäure gereinigt.
***) Nicht gereinigt.

c. Feste Oele, Pflanzenfett.

Diese enthalten in überwiegender Quantität ein Stearin, worin die fette Säure meistens eine eigenthümliche Stearinsäure ist. Wahrscheinlich ist es auch, dass das Elain, welches sie enthalten, nicht immer Olein oder ölsaures Lipyloxyd ist. Aber es sind keine oder wenige Versuche über die Natur dieser Elainarten angestellt worden.

Cacaobutter, wird aus den Cacaobohnen (*Theobroma Cacao*) entweder durch warmes Auspressen oder Auskochen gewonnen. Ersteres verdient vor letzterem immer den Vorzug. Sie ist gelblich, kann aber durch Schmelzen und Schütteln in warmem Wasser ganz farblos erhalten werden. Sie riecht wie die Bohnen, hat einen milden und angenehmen Chocoladegeschmack, und die Consistenz von Talg. Ihr spec. Gewicht ist 0,91; sie schmilzt, nach Braconnot, bei + 30°. Beim Erkalten fängt sie bei + 23° an zu erstarren, und dabei steigt die Temperatur auf + 23°,5. Ihr Stearin ist talgsaures Lipyloxyd und ihr Elain ölsaures Lipyloxyd. Vielleicht enthält sie auch ein wenig Margarin. — Die Cacaobutter zeichnet sich durch ihre Unveränderlichkeit aus; man hat welche schon 17 Jahre lang aufbawahrt, ohne dass sie ranzig geworden war. Die ausgepresste Cacaobutter wird darum in der Heilkunde zu Salben angewendet, welche nicht ranzig werden dürfen.

Palmöl, aus der Frucht von *Cocos butyracea*, oder nach Anderen von *Avoira Elais*, durch Auspressen erhalten. Es ist butterartig, pomeranzengelb und von schwachem Veilchengeruch. Es schmilzt im frischen Zustande, nach Pelouze und Boudet, bei + 27°, aber bei längerer Aufbewahrung steigt der Schmelzpunkt immer höher, während die Farbe blasser wird, bis es zuletzt ganz ausbleicht. Er erleidet dabei eine solche Veränderung, dass sich das Lipyloxyd in Glycerin verwandelt, wobei Palmstearinsäure und Oelsäure frei werden. Da der Schmelzpunkt der Palmstearinsäure viel höher ist, wie der des Palmstearins, so erhöht sich der Schmelzpunkt um so mehr, je mehr von der Säure frei wird. Wenn sich der Schmelzpunkt auf + 31° erhöht hat, so ist ungefähr die Hälfte von dem Palmöl auf diese Weise verändert worden, und schmilzt es bei + 36°, so sind $^4/_5$ davon zersetzt. Wasser löst, wenn

man das Oel darin schmilzt, das freie Glycerin auf, und kohlensaures Alkali die freien fetten Säuren. Schmilzt man frisches Palmöl in Wasser, so schlägt sich ein grünlicher Farbstoff nieder, welcher in dem Oele nicht aufgelöst war. Von wasserfreiem Alkohol wird es wenig und mit gelber Farbe gelöst. Von Aether wird es mit pomeranzengelber Farbe aufgenommen. Es wird zu Seife verbraucht, da es zu ziemlich niedrigem Preise zu bekommen ist und consistente Seife giebt. Diese Seife ist jedoch gelb und aus diesem Grunde weniger geschätzt. Man hat daher versucht, das Palmöl vor der Seifenkochung zu bleichen. Nach Zier kann dies mit concentrirter Schwefelsäure nach demselben Princip bewirkt werden, nach welchem das Rüböl gereinigt wird. Das Palmöl kann aufserdem durch blofses vorsichtiges Erhitzen, in Berührung mit Luft nur bis zu einem gewissen Wärmegrad, gebleicht werden. Zier lässt das Oel langsam über eine erhitzte Eisenplatte, welche eine geringe Neigung hat, fliefsen, wobei aus der Luft Sauerstoff aufgenommen, und das Oel klar und farblos wird. Es erträgt dabei eine ziemlich hohe Temperatur und giebt einen sauer riechenden Dampf aus, welchem ein wenig eines flüchtigen Oels beigemischt ist. Michaëlis mischt das geschmolzene Palmöl mit $\frac{1}{10}$ fein zerriebenen Braunsteins, setzt, nachdem es etwa 10 Minuten lang geschmolzen darüber gestanden hat, die Hälfte vom Gewicht des Oels kochenden Wassers hinzu, bringt die Masse in's Kochen, vermischt sie hierauf vorsichtig mit $\frac{1}{32}$ vom Gewicht des Oels concentrirter Schwefelsäure, rührt die Masse eine Weile vorsichtig um, und lässt erkalten. Nach dem Abkühlen ist das Oel grünlich, wird aber im Sonnenlicht bald farblos.

Cocosbutter wird duch Auskochen der zerstofsenen oder zerriebenen Kerne aus der Cocusnuss erhalten, wobei das Cocosfett schmilzt und sich oben auf ansammelt. Es ist nach dem Erkalten farblos, fest, schmilzt bei $+ 20^0$ und erkaltet dann wieder bis zu $+ 18^0$, ehe es anfängt zu erstarren. Es besteht dem gröfseren Theile nach aus cocosstearinsaurem Lipyloxyd, mit einer geringen Quantität ölsaurem. Es wird leicht ranzig. Das Cocosfett giebt eine ganz vortreffliche Handseife, und hat in den letzteren Zeiten eine grofse Anwendung zu diesem Zwecke erhalten.

Pineytalg, durch Auskochen der Frucht der auf Malabar

wachsenden *Vateria indica*. Er ist weifs, fühlt sich fett an, riecht angenehm, und lässt sich mittelst feiner Metalldrähte nur schwer schneiden; schmilzt bei + 35 bis 36°. Sein spec. Gewicht ist bei + 15° = 0,926 und bei + 35° = 0,8965. Alkohol von 0,82 zieht daraus 0,02 wohlriechendes Elain nebst einem gelben Farbstoff aus.

Muskatbutter ist das aus den Kernen der Muskatnüsse (der Frucht von *Myristica officinalis*) ausgepresste, talgartige Oel, welches gewöhnlich in Holland im Grofsen bereitet wird, und in platten, vierseitigen Kuchen in den Handel kommt. Sie ist ein Gemenge von einem talgartigen, farblosen Oel, myristearinsaurem Lipyloxyd, einem butterartigen, gelben, fetten Oel, und einem riechenden flüchtigen Oel. 16 Unzen Muskatbutter bestehen, nach Schrader, aus 7 Unzen talgartigem Oel, 8⅓ Unzen gelbem, butterartigem und ⅔ Unzen flüchtigem Oel. Von kaltem Alkohol und kaltem Aether wird sie zerlegt, indem diese die beiden letzteren auflösen und den Talg zurücklassen, welcher aber immer den Muskatgeruch behält. Von dem nach Abdampfung des Alkohols übrig bleibenden gelben Oel kann das flüchtige durch Destillation mit Wasser abgeschieden werden. Wird die Muskatbutter mit dem 4fachen Gewichte Alkohols oder Aethers gekocht, so löst sie sich gänzlich auf, und beim Erkalten setzt sich das talgartige Oel dann wieder ab. Wenn, nachdem das myristearinsaure Lipyloxyd sich aus einer Lösung in Alkohol abgesetzt hat, dieser verdunstet wird, und man das zurückgebliebene Oel, welches ein weiches rothes Fett ist und ein flüchtiges Oel enthält, der trockenen Destillation unterwirft, so geht, nach Playfair, zuerst das flüchtige Oel über, und darauf folgt ein fester fettartiger Körper, welcher Paraffin ist. In der Retorte bleibt dann ein schwarzer Körper zurück, welcher von Kalihydrat aufgelöst wird. Aus dieser Lösung scheidet Salzsäure ein schwarzes Oel ab, welches beim Erkalten zu einer humusähnlichen Masse erstarrt. Löst man es dann in wasserhaltigem Alkohol auf, so setzt sich daraus bei freiwilliger Verdunstung zuerst eine schwarze fette Säure ab und darauf eine weifse, in Alkohol viel leichter lösliche. Beide sind nicht krystallinisch. Die schwarze verliert nach dem Auflösen in Alkohol nicht ihre Farbe, wenn man die Lösung mit Thierkohle behandelt. Diese beiden Säuren bilden Salze mit Basen, die aber nicht untersucht worden sind, weil

sie amorph sind. Diese unvollständig untersuchten Thatsachen schliefsen sich nahe an das Verhalten, welches das Ricinusöl bei der Destillation zeigt, und sie weisen aus, dass das gefärbte, reichere Oel in der Muskatbutter kein ölsaures Lipyloxyd enthält, so dass es wohl der Mühe lohnen wird, es auf eine zweckmäfsigere Weise zu studiren. Die Muskatbutter wird nur in der Heilkunde, und zwar meist als äufseres Mittel angewendet. Sie wird sehr häufig nachgemacht, indem geschmolzenes thierisches Fett mit gepulverter Muskatnuss digerirt, mit etwas Orlean gefärbt und ausgepresst wird. Aber dieser Betrug ist leicht dadurch zu entdecken, dass solche Gemenge nicht, wie die echte Muskatbutter, in dem 4fachen Gewichte kochenden Alkohols auflöslich sind.

Auf der Muskatnuss sitzt mehr unter der Schale ein eigenthümliches Gewebe, welches Muskatblüthe (Macis) genannt wird, und welches sehr ölreich ist. Es enthält ein flüchtiges Oel und zwei fette Oele, welche nicht dieselben wie in den Kernen sind. Diese fetten Oele sind von anderen fetten Oelen sehr verschieden und sehr merkwürdig. Um sie zu trennen, destillirt man die Muskatblüthe mit Wasser, bis das flüchtige Oel mit dem Wasser übergegangen ist. Die dabei zurückbleibende Masse wird getrocknet und mit Alkohol ausgezogen, welches dann beim Verdunsten ein rothes Oel zurücklässt. Aus dem mit Alkohol ausgezogenen Rückstande zieht Aether ein gelbes Oel aus. Diese Oele sind in Rücksicht auf ihre Quantität ungefähr gleich.

Das *rothe Oel* ist nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether löslich. Das *gelbe Oel* ist selbst in siedendem Alkohol unauflöslich und nur in Aether löslich. Das Verhalten dieser Oele zu Kalihydrat ist von Bollart untersucht worden. Sie werden dadurch verseift, aber anstatt Glycerin zu bilden, scheiden sie ein eigenthümliches, nicht verseifbares Oel ab, welches auf der warmen Flüssigkeit schwimmt, und welches beim Erkalten krystallisirt. Bollart's Versuche wurden zu einer Zeit angestellt, wo die Lehre von der Zusammensetzung der Oele noch in ihrer ersten Entwickelung begriffen war. Die Wichtigkeit einer genaueren Untersuchung der Verseifungsproducte wurde nicht eingesehen, und daher wurden auch keine Versuche mit den fetten, von dem Kali aufgenommenen Säuren angestellt, sondern nur mit dem, an der Stelle des

Glycerins abgeschiedenen krystallisirten Fette, welches wahrscheinlich ein Product von einer eigenthümlichen Basis war, in der Art, wie wir dieses bei der Verseifung des Wallraths und des Wachses kennen lernen werden. Es ist leicht einzusehen, dass eine wieder aufgenommene Untersuchung dieser Oele nach den Ansichten, welche wir jetzt haben, von einem sehr grofsen wissenschaftlichen Interesse werden kann.

Der abgeschiedene fette Körper ist leichter als Wasser, und ist nach dem Erkalten farblos, krystallinisch, leicht schmelzbar, ohne Geschmack und Geruch. Bei einer Temperatur von + 316° destillirt er, wenig verändert, über. Von kochendem Alkohol wird er aufgelöst, aus dem er sich beim Erkalten wieder niederschlägt. Aether löst denselben leicht auf. Salpetersäure färbt denselben gelb, unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, und hierauf lässt er sich mit Alkali leicht in Seife verwandeln. Diese Verhältnisse stimmen in allen Theilen mit dem überein, was wir über die Verwandlungsproducte der Basen kennen lernen werden, welche im Wallrath und im Wachs enthalten sind, und es lässt sich voraussehen, dass die fetten Oele in der Muskatblüthe eine ihnen eigenthümliche Base enthalten, und also wahrscheinlich nicht zu den Lipyloxyd-Verbindungen gehören. Wir würden den durch die Verseifung dieser fetten Oele entstandenen Körper *Macin*, von Macis, nennen können, während nach seinem genaueren Studium die vermuthete Basis in den Oelen den Namen *Macyloxyd* erhalten kann. Die Oele geben ungefähr die Hälfte ihres Gewichtes Macin.

Unter den Namen *Ocuba-Wachs, Bicuiba-Wachs,* kommt im französischen Guiana ein wachsähnliches Fett vor, welches aus den Früchten verschiedener Species von Myristica erhalten wird, als M. Ocuba, Bicuhyba, officinalis und sebifera. Es ist hellgelb, schmilzt bei + 36°,5, und besteht, nach Lewy's Analysen, aus 74,1 bis 74,4 Kohlenstoff, 11,1 bis 11,3 Wasserstoff und 14,5 bis 14,6 Sauerstoff. Verseifungsversuche sind damit nicht angestellt worden.

Lorbeeröl, durch Auspressen der frischen Lorbeeren (der Früchte von *Laurus nobilis*). Dieses Oel hat eine grüne Farbe, die Consistenz von Butter und ist etwas körnig. Von einem beigemischten flüchtigen Oel hat es einen eigenen, nicht unangenehmen Geruch. Es schmilzt bei der Wärme der Hand.

Alkohol nimmt daraus das flüchtige Oel und die grüne Farbe auf, und hinterlässt ein talgartiges, farbloses Oel, welches laurostearinsaures Lipyloxyd ist. Das Lorbeeröl wird nur in der Medicin als äufseres Mittel gebraucht. Es wird bisweilen nachgemacht, indem thierisches Fett, gewöhnlich Butter, mit Lorbeeren geschmolzen und mit einer anderen Portion Fett vermischt wird, welches durch Schmelzen mit Sadebaumnadeln (*Fol. Sabinae*) grün gefärbt und mit etwas flüchtigem Oel von *Melissa Calamintha* vermischt ist. Diese Verfälschung erkennt man daran, dass das nachgemachte Oel nicht körnig ist, und dass es bei Behandlung mit dem 5—6fachen Gewichte kalten Alkohols sehr wenig an Gewicht verliert.

Myrica-Talg, *Myrthenwachs* genannt, wird durch Auskochen der Früchte von *Myrica cerifera* erhalten, vielleicht auch aus den Früchten mehrerer anderer Myrica-Species. Der Myrica-Talg ist anfangs grünlich durch eine aufgelöste Portion Blattgrün, aber er wird durch wiederholtes Kochen mit Wasser immer blasser und zuletzt durch Bleichen in der Sonne weifs. Er ist so hart, dass er zu Pulver zerstofsen werden kann. Sein spec. Gewicht ist 1,015 und sein Schmelzpunkt, nach Chevreul, + 49°. Er enthält eine geringe Portion von einem flüchtigen Oele, wodurch er einen nelkenähnlichen Geruch hat. Bei der trockenen Destillation giebt er acrolhaltige flüchtige Oele und eine überdestillirende fette Säure, woraus Brenzölsäure mit siedendem Wasser ausgezogen werden kann. Kalter Alkohol zieht das Olein aus dem Myrica-Talge. Von siedendem Alkohol wird er in geringer Menge aufgelöst, und aus der Lösung schiefst beim Erkalten Stearin an, wobei nur wenig in der Lösung zurückbleibt. Von kaltem Aether wird er nur wenig aufgelöst, aber von siedendem bedarf er nur 4 Thle. zur Auflösung, woraus dann beim Erkalten blätteriges und farbloses Stearin abgeschieden wird, während die Oleinlösung von ungebleichtem Myrica-Talg grün gefärbt zurückbleibt. Er wird leicht verseift. Chevreul hielt, nach seinen Versuchen, die fetten Säuren darin für Talgsäure, Margarinsäure und Oelsäure, von denen aber die festen wohl eine genauere Untersuchung verdienten. Lewy hat das Stearin daraus abgeschieden und analysirt, und hat es zusammengesetzt gefunden aus 74,23 Proc. Kohlenstoff, 12,03 Proc. Wasserstoff und 13,70 Proc. Sauerstoff. Dieses Resultat giebt für talgsaures oder

margarinsaures Lipyloxyd zu wenig Kohlenstoff, dagegen aber kommt es dem Cocosstearin sehr nahe.

Seife.

Unter diesem Namen verstehen wir die Verbindungen von fetten Oelen mit Kali und Natron, die allgemein zum Waschen gebraucht werden. Es giebt zwei Arten davon, nämlich weiche Seife, Schmierseife, die bei gewöhnlicher Temperatur weich, butterartig ist, und harte Seife. Die weichste von allen Seifen wäre diejenige, welche nur aus ölsaurem Kali, und die härteste von allen, die nur aus talgsaurem Natron bestände. Kali giebt im Allgemeinen weichere Verbindungen als Natron, und trocknende Oele liefern weichere Seife als solche, die leicht erstarren.

Im Allgemeinen reduciren sich die im Handel vorkommenden Sorten von Seifen auf zwei Hauptarten, nämlich grüne oder weiche, und weifse oder harte Seife.

1) *Grüne Seife*; so bezeichnet, zum Unterschiede von schwarzer Seife, die aus Alkali und fetten thierischen Abfällen gemacht wird. Die grüne Seife wird aus Hanföl und Talg mittelst kaustischen Kali's gemacht. Das Hanföl enthält, als trocknendes Oel, wenig Stearin, und giebt daher meistens ölsaures Kali; daher wird Talg zugesetzt, welches meist margarinsaures und talgsaures Kali bildet. Zur Seifenbildung im Grofsen wird das Alkali auf die Weise kaustisch gemacht, dass man den Kalk mit Wasser zu Hydrat löscht, darauf mit gewöhnlicher Pottasche ohne Wasser vermengt und das Gemenge drei Wochen lang an einem trockenen Orte lässt. Während dessen wird das Alkali kaustisch. Die Masse wird dann in Bottichen, auf deren mit einem Hahn versehenen Boden Stroh liegt, mit Wasser übergossen, und dieses Wasser hierauf als concentrirte Lauge abgezapft. Es wird dann von Neuem Wasser aufgegossen, welches eine schwächere Lauge giebt. Hierbei bleibt ein grofser Theil der Salze aus der Pottasche bei dem Kalk zurück. Löst man die Pottasche in Wasser auf und macht sie im Kochon kaustisch, was im Grofsen schwer auszuführen ist, so gehen alle in ihr enthaltenen, auflöslichen Salze mit in die Seife über und setzen sich darin ab. Man muss sie daher vor der Kausticirung herauskrystallisiren lassen. In Deutschland

wird die Lauge gewöhnlich aus guter Holzasche gemacht, aus der man einen Haufen mit einer Vertiefung bildet, in der man den Kalk löscht, worauf alles gut durch einander gemengt wird. Dieses Gemenge wird dann in eine Art von Seihapparat, den Auslaugebottich oder Aescher, gebracht, etwas fest gedrückt und Wasser aufgegossen, welches man nach einigen Stnnden als Lauge abzapft. Das Oel und der Talg werden zuerst mit der schwachen Lauge gekocht, und hierauf zur vollständigen Sättigung die stärkere Lauge zugesetzt. Der Alkaligehalt wird aus dem specifischen Gewicht der Lauge gefunden. Die Seife wird hierauf zur gehörigen Consistenz eingekocht. Man pflegt ihr mitunter etwas mit kaustischem Kali angeriebenen Indigo zuzusetzen, womit ihre natürliche gelbbraune Farbe grün wird. Dies dient gewiss zu nichts, aber die Käufer verlangen nun einmal aus Gewohnheit diese Farbe. Nach einigen Wochen setzen sich in der Seife eine Menge gröfserer oder kleinerer weifser Körner ab, die eine Art unvollkommener Auskrystallisirung von talgsaurem und margarinsaurem Kali sind. Man hält dieses Körnige, was gewöhnlich durch Zusatz von Stärke nachgemacht wird, für ein Zeichen von guter Seife. Es beruht gänzlich auf der Güte und Menge des zugesetzten Talges. Von zu viel Talg wird die Seife im Winter hart, von zu wenig wird sie schleimig, zertheilt sich bei der Anwendung zum Waschen in Klümpchen, die sich nur langsam auflösen und dadurch verloren gehen, so dass von solcher Seife mehr verbraucht wird, als von richtig beschaffener. — Die grüne Seife enthält überdies, aufser ihren eigentlichen Bestandtheilen, das neugebildete Glycerin, alle Salze aus der Pottasche, welche beim Auslaugen des kaustischen Kali's aus dem Gemenge mit aufgenommen wurden, eine Portion kohlensauren Kali's, das theils nicht kausticirt wurde, theils sich nachher gebildet hat, so wie auch gewöhnlich einen geringen Ueberschuss von Kali. Die weiche Seife löst sich leicht in Wasser auf; die Auflösung schäumt stark, so dass sich daraus bei einer gewissen Concentration derselben die bekannten Seifenblasen bilden lassen; aber in einer bis zu einem gewissen Grade concentrirten Lauge von Kali ist die Seife unauflöslich und scheidet sich daraus in Klumpen aus. Man kann auf diese Art eine Seife reinigen, die wegen schlechter Bereitung zn viel Salze, oder selbst zu viel kaustisches oder kohlensaures Alkali enthält. Man nimmt

den Seifenklumpen ab, lässt ihn abtropfen und ihn wieder mit ein wenig Wasser zur gehörigen Consistenz zergehen. — Die weiche Seife löst sich vollkommen in Alkohol auf, und lässt dabei fremde Salze zurück. Thénard fand bei einer Analyse von grüner Seife, nach Abscheidung ihrer Salze, 9,5 Proc. Kali, 44,0 Proc. fette Säuren und 46,5 Proc. Wasser.

2) *Harte Seife* wird in südlichen Ländern gewöhnlich aus Baumöl und Natron, in Deutschland und den nördlichen Ländern aber gewöhnlich aus thierischem Fett gemacht. Entweder nimmt man hierzu unmittelbar kaustisches Natron, worin man das Baumöl durch Kochen zuerst mit schwacher und dann mit stärkerer Lauge in Seife verwandelt, oder, wie es gewöhnlich geschieht, man kocht zuerst eine Kaliseife, der man nach beendigter Seifenbildung feingeriebenes Kochsalz zusetzt, das von der Seife zersetzt wird und Chlorkalium und Natronseife bildet, die sich von der Mutterlauge ausscheidet und darauf schwimmt. Die Seife wird dann in eine Form ausgegossen, worin sie erstarrt und trocknet, und darauf mittelst eines Metalldrahts in kleinere Stücke zerschnitten. Eine gute Seife hat eine weifse, etwas in's Gelbe ziehende Farbe, einen eigenen, nicht unangenehmen Geruch, einen schwach alkalischen, aber nicht scharfen oder salzigen Geschmack, ist in dünnen Scheiben durchscheinend, wenig schwerer als Wasser, fühlt sich trocken und nicht schlüpfrig oder fett an, wird nicht in der Luft feucht, sondern trocknet immer mehr aus, ohne sich dabei mit ausgewittertem Salz zu beschlagen, und löst sich in Wasser und in Alkohol ohne Zurücklassung von fremden Substanzen auf. Aus ihrer sehr verdünnten Auflösung schlägt sich saures talg- und margarinsaures Natron nieder. Sowohl weiche als harte Seife ist in gesättigten Salzauflösungen unauflöslich, und durch Zusatz von Kalisalzen zur Auflösung der weichen Seife, oder sowohl von Kali- als Natronsalzen zur Auflösung der harten Seife, wird sie niedergeschlagen, und enthielt die Auflösung nur wenig Seife, so besteht der Niederschlag dem gröfsten Theile nach aus den sauren Salzen der fetten Säuren, die, ohne sich aufzulösen, in kochendem Wasser schmelzen. Aus mehr concentrirten Auflösungen scheiden sich beide Seifenarten unzersetzt ab.

Im Handel haben wir mehrere Arten von harter Seife, nämlich: *a*) weifse, spanische oder französische Seife, die aus

Baumöl und Natron gewonnen wird. Die französischen Fabrikanten setzen gewöhnlich $^1/_5$ Mohn- oder Rüböl zu, um das zu starke Eintrocknen der Seife zu verhindern, wodurch sie im Detailhandel beim Zerschneiden in kleinere Stücke zersplittert wird und verloren geht. *b*) Marmorirte Seife, auch venedische Seife genannt, die aus denselben Ingredienzien besteht, die aber entweder gleich ursprünglich Eisen (in Gestalt von Schwefeleisen, aufgelöst in dem dadurch grünlich gewordenen kaustischen Natron) enthält, oder der man eine Auflösung von Eisenvitriol innig beimengt. Beim Gestehen der Seife sondert sich die färbende Substanz in den bekannten marmorirten Adern aus. Die Seife muss dazu beim Ausgiefsen eine gewisse Consistenz haben. Ist sie zu dick, so wird die Masse gleichförmig gefärbt, ist sie zu dünn, so sinkt das Färbende zu Boden. *c*) Sogenannte russische Seife, ebenfalls eine weifse, aus Talg und Kali bereitete Seife. Als ein Product von thierischem Fett, gehört sie, so wie die gewöhnliche harte, aus thierischen Fetten bereitete Seife, eigentlich nicht hierher, aber nach der Verseifung sind alle diese Verbindungen von gleicher Art, nämlich Gemenge von den Salzen derselben fetten Säuren mit Natron oder Kali zur Basis. *d*) Durchsichtige Seife, aus Nierentalg und reinem, von fremden Salzen freiem Natron bereitet, die nach völligem Austrocknen wiederum in Alkohol aufgelöst, filtrirt, abgedampft und bei einer gewissen Concentration in Formen gegossen wird. Sie ist gelb oder gelbbraun, und bleibt nach dem Trocknen durchsichtig. *e*) Cocosseife, bereitet mit einer gewissen Portion Hammeltalg und Natron, ist von allen harten Seifen diejenige, welche sich am besten zum Handwaschen und zum Rasiren eignet. *f*) Palmseife ist ebenfalls gut, besonders wenn sie aus gebleichtem Palmöl verfertigt wird.

Ich übergehe hier eine Menge von anderen Seifenarten, welche meistens nach sehr variirenden Methoden zu Luxus-Endzwecken bereitet worden, z. B. Seife in Pulverform, Seife in durchsichtigen Kuchen, bereitet durch Verdunsten von salzfreien Lösungen in Alkohol u. s. w., parfümirt auf verschiedene Weise. Aber ich werde hier noch einer erwähnen, welche in den letzteren Zeiten zum Waschen mit Seewasser an Bord des Schiffes angewandt wird. Man nennt sie *g*) Kieselseife, und sie ist ein Gemenge von Seife mit kieselsaurem Alkali. Man löst

grob zerstofsenen Quarz in einer starken Lauge von kaustischem Natron bei einer bedeutend über + 100° erhöhten Temperatur in einem Dampfkessel unter hohem Druck auf, welcher, wenn er einen gewissen Grad erreicht hat, der Lauge die Eigenschaft ertheilt, die Quarzstücke, welche eine Gröfse bis zu der einer Walluss haben, in nicht langer Zeit aufzulösen. Die so erhaltene Lösung hat nun einen gewissen, vorher bestimmten Ueberschuss an Natron, welcher durch Verseifung von Talg darin gesättigt wird. Dadurch erhält man eine harte Seife.

Ueber Oelseife haben wir folgende analytische Angaben:

	Marseiller *).	Gewöhnl. französische **).	Savon en table ***).	Marmorirte ***).
Natron	10,24	8,56	4,6	6
Oelsäure	59,20	60,94	50,2	64
Talgsäure	9,20			
Wasser	21,36	30,50	45,2	30

Die Seife wird zum Waschen, zum Walken des Tuchs, in der Heilkunde und Pharmacie etc. gebraucht. Die weiche Seife wäscht besser als die harte, weil sie gewöhnlich etwas mehr Alkali enthält. Sie wird zu gröberem Leinen und zum Walken angewendet. Die harte Seife dagegen wird bei feinerem Leinen, bei Baumwolle und Seide gebraucht. Die Anwendung der Seife zum Waschen gründet sich auf zwei Umstände: 1) auf ihr Vermögen, als emulsionsartige Auflösung fette Stoffe vom Zeuge aufzunehmen, die sich dadurch in dem Seifenwasser auflösen, und 2) auf die Leichtigkeit, mit der ihre aufgelösten Salze ihr Alkali fahren lassen, welches dadurch in freiem Zustand auf die Unreinigkeiten im Zeuge wirkt, die sich mit dem Alkali zu theils auflöslichen, theils solchen Verbindungen vereinigen, die nicht mehr am Zeuge haften, während eine entsprechende Menge der Seife in zwei- oder vierfach öl- und margarinsaure Salze übergeht. Die fetten Säuren tragen in letzterem Falle nichts zum Waschen bei, weil sie so gut wie ohne Alkali abgeschieden werden. Man könnte daher sagen, das Alkali sei für sich allein ein wohlfeileres Waschmaterial; aber mit Kohlensäure verbunden, löst es weniger auf, weil die Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur weniger leicht aus-

*) Braconnot. **) Pelletier. ***) Thénard.

getrieben, als das neutrale ölsaure Salz zersetzt wird. Kaustisches Kali aber übt seine Verwandtschaft auf das Zeug selbst aus, welches dadurch zerstört oder wenigstens, beim öfteren Waschen mit verdünntem kaustischen Alkali, spröde wird. Bei einer sehr hohen Temperatur, z. B. in einem Dampfbad, thut kohlensaures Alkali dieselbe Wirkung, wie Seife, weil dann die Kohlensäure ausgetrieben wird; hierauf gründet sich Chaptal's Methode zu waschen, wobei das in eine schwache Lauge von kohlensaurem Natron getauchte Zeug einige Stunden lang den Dämpfen von kochendem Wasser ausgesetzt wird. Da sich beim Waschen mit Seife das Ausziehen der Unreinigkeiten auf die Ausfällung auch von saurem ölsauren Kali gründet, so geht auch daraus die Nothwendigkeit hervor, dieses schleimige, sich auf das Zeug leicht befestigende Salz wegzuschaffen, und das gewaschene Zeug lange und gut in reinem Wasser auszuspülen, wenn es nicht nach dem Trocknen nach Seife riechen soll, welcher Geruch sowohl den sauren Salzen der Oelsäure, als der freien Säure selbst angehört.

Wasser, welches zweifach kohlensaures Alkali oder Kalkerde, schwefelsaure, salpetersaure oder andere Erdsalze aufgelöst enthält, wie z. B. Quell- und Meer-Wasser giebt mit der Seife Niederschläge und wird darum *hartes Wasser* genannt. Es taugt nicht zum Waschen mit Seife, weil sich, durch die fetten Säuren mit den Erden gebildete, unauflösliche Salze auf das Zeug niederschlagen und darauf befestigen, die sich nicht wegspülen lassen; aber solches Wasser kann zu diesem Endzweck gebraucht werden, wenn die Erdsalze, z. B. im Meerwasser, zuvor durch eine geringe Menge kohlensauren oder besser kaustischen Alkali's im Kochen zersetzt werden, oder im Brunnenwasser die freie Kohlensäure zuvor durch einen sehr geringen Zusatz von kaustischem Alkali oder selbst Kalkmilch gesättigt wird. Was das Meerwasser betrifft, so bewirkt sein Kochsalzgehalt, dass es nach der Zersetzung der Erdsalze nicht so viel Seife auflösen kann, als das durch Ausfällen gereinigte Brunnenwasser. Am Bord von Schiffen, wo das Waschen und Spülen mit Seewasser vorgenommen werden muss, bedient man sich der Kieselseife, in welcher sowohl die Kieselsäure als auch die fetten Säuren das Alkali abgeben, von dem die Unreinigkeiten aufgelöst werden. Die Kieselsäure, welche dabei aufser den fetten Säuren und deren Erdsalzen

ausgefällt wird, nimmt diese zu einer pulverförmigen Masse auf, welche, da sie nicht klebend ist, nicht an dem Zeuge haftet, sodern sich davon abspülen lässt, wodurch gerade das Waschen mit Seewasser möglich wird.

3. *Bleipflaster* und *unauflösliche Seifen. Bleioxydseife* wird gewöhnlich Bleipflaster (*Emplastrum oxydi plumbici*) genannt, und durch Kochen von 5 Thln. feingeschlämmten Bleioxyds mit 9 Thln. Baumöls und Wassers, das nach und nach zugesetzt wird, erhalten. Dabei verwandelt sich das Oel vollständig in eine Seife, während sich das Glycerin in dem Wasser auflöst, das man wegen seiner Verdampfung, zur Mäfsigung der Hitze und zur Verhinderung des Anbrennens und um das zur Bildung des Glycerins aus dem Lipyloxyd nöthige Wasser zu liefern, zusetzt. Man darf das Wasser niemals völlig verdampfen lassen, sondern muss immer neues, aber kochendes Wasser so oft zusetzen, als es sich zu sehr zu vermindern anfängt. Ist es gänzlich verdampft, so muss das Gefäfs, vor dem Zusatze, von neuem abgekühlt werden, weil die Masse leicht so heifs geworden sein kann, dass sie überkocht, oder das Wasser sich mit Explosion verflüchtigt und die Masse umherwirft. Sobald die Verseifung vollständig vor sich gegangen ist, was man leicht an einer kleinen, in Wasser getropften Probe an ihrer Gleichförmigkeit und daran erkennt, dass sie sich kneten lässt, ohne an den Fingern zu kleben, so lässt man die Masse erkalten und giefst die Auflösung von Glycerin ab. Die Wirkung des Wassers hierbei scheint eine zweifache zu sein, erstlich dient es durch seine Abdunstung zur Mäfsigung der Temperatur, wodurch das Anbrennen der Masse verhindert wird; und zweitens vereinigt sich durch seine Vermittelung das Bleioxyd mit den fetten Säuren, denn wir haben bereits gesehen, dass ohne die Gegenwart von Wasser selbst die schon fertig gebildeten Säuren durch Schmelzung sich nur mit der Menge Bleioxyds verbinden, die zur Bildung des neutralen Salzes nöthig ist. Dessen ungeachtet ist es möglich, Bleipflaster ohne Wasser zu erhalten; aber dann liefert das Oel, nach Gusserow, etwas andere Producte und kein Glycerin, es bildet sich nämlich Essigsäure, unter deren Vermittelung die basische Verbindung entsteht. Um Bleipflasster auch ohne Wasser durch vorsichtiges Erhitzen des Oels zu bereiten, setzt man, gerade wenn das Oel zu kochen anfangen will, das Oxyd nach und nach in

kleinen Antheilen unter beständigem Umrühren zu. Dies soll ein weifseres Product geben, verlangt aber, wenn es nicht anbrennen soll, viel Vorsicht. Bleipflaster ist hellgelb, in der Kälte spröde, erweicht in der Wärme und wird bei noch höherer Temperatur klebrig, und schmilzt zuletzt zu einer undurchsichtigen Masse. In Wasser ist es unauflöslich, in Alkohol nur wenig auflöslich. Leinöl giebt ein noch leicht schmelzbareres und weicheres Pflaster als Baumöl. Das Bleipflaster ist als ein Gemenge von den zu einem Drittheil mit den fetten Säuren gesättigten Bleioxydsalzen zu betrachten, worin nämlich die Säuren dreimal so viel Basis, wie in den neutralen Salzen aufnehmen. Die neutrale Verbindung entsteht durch Fällung einer Bleizucker-Auflösung mit einer Auflösung von harter Seife; sie ist weifs, zähe, in der Wärme klebrig und wird durch Schmelzen durchsichtig.

Das Bleipflaster macht die Basis eines grofsen Theiles der zusammengesetzten Pflaster aus, und nimmt auf diese Art die äufserlich auf die Haut anzuwendenden Heilmittel auf.

Baryt-, *Strontian-* und *Kalk-Seife* werden niedergeschlagen, wenn eine Auflösung von den Salzen dieser Erden kochendheifs mit einer Auflösung von Seife vermischt wird. Der Niederschlag ist weifs, riecht nach Seife, schmilzt schwer und ist weder in Wasser noch in Alkohol auflöslich.

Talkerdeseife entsteht auf gleiche Weise. Sie ist weifs, glatt, schmilzt bei gelinder Wärme, und wird beim Erkalten durchsichtig, blassgelb und spröde; ist in Alkohol und fetten Oelen auflöslich.

Thonerdeseife bildet einen weifsen, nach dem Trocknen weich und biegsam werdenden Niederschlag, schmilzt zu einer durchsichtigen gelben Masse, und ist in Wasser, Alkohol und Oelen unauflöslich.

Manganseife fällt weifs nieder, wird aber von der Luft rothbraun, trocknet zu einer spröden, beim Schmelzen rothbraun werdenden Masse ein. Nach Scheele bekommt man eine Art von Pflaster, wenn man 4 Thle. Baumöl mit 1 Thl. Braunstein kocht.

Zinkseife bildet sich durch Kochen von Zinkoxyd mit Oel und Wasser, und ist bei $+ 100^{0}$ fast flüssig. Als Niederschlag ist sie weifsgelb, und trocknet zu einer spröden Masse ein.

Kobaltseife ist schmutzig - bleigrau, unauflöslich und wird beim Trocknen schwarz.

Kupferoxydseife schlägt sich beim Vermischen von Kupfervitriol mit Seifenauflösung nieder. Sie ist grün und nach dem Trocknen spröde; ist etwas in Alkohol, besser aber in Aether und fetten Oelen auflöslich. Thénard und d'Arcet haben eine Anwendungsart der Kupferoxydseife angegeben. Man macht mit Leinöl und kaustischem Natron eine Seife, schlägt diese mit einer Auflösung von 4 Thln. Kupfervitriol und 1 Thl. Eisenvitriol nieder, wäscht die Seife aus, trocknet sie, und löst 16 Thle. davon in 30 Thln. Leinölfirniss (durch Kochen von 4 Thln. Oel mit 1 Thl. feingeriebener Bleiglätte erhalten) auf, und setzt zugleich 10 Thle. Wachs zu. Mit diesem geschmolzenen Gemische tränkt man Gegenstände von Gyps, indem man dieselben zuvor bis + 80° — 90° erwärmt hat, und sie dann eine Zeit lang in dieser Temperatur erhält, bis sich die Masse eingezogen hat. Sie werden dadurch broncirt, zumal wenn die hervorstehenden Theile vorher mit etwas hellem Musivgold oder feingeriebenem Blattgold gerieben werden; sie können dann ohne Nachtheil dem Einfluss der Luft und des Wassers ausgesetzt werden.

Wismuthpflaster wird, wie das Bleipflaster, mit Wismuthoxyd erhalten.

Quecksilberoxydpflaster soll auch beim Kochen von Quecksylberoxyd mit Oel und Wasser gebildet werden können, enthält aber dann wahrscheinlich Oxydul. Aus einer Auflösung von Quecksilberchlorid (Sublimat) niedergeschlagen, bildet es eine weifse, glatte, schwer trocknende Seife, die in der Wärme schmilzt und im Lichte grau wird.

Silberoxydseife fällt weifs nieder, wird aber in der Luft roth. Beim Schmelzen schwärzt sie sich, wahrscheinlich durch theilweise Reduction des Metalles.

Goldoxydseife fällt weifs nieder, ist schlüpfrig und wird bald dunkel purpurfarben.

2. Ketyloxyd und seine Verbindungen.

Bei mehreren Wallfischen, besonders Physeter macrocephalus, Tursio, microps und orthodon, so wie bei Delphinus

edentulus, ist in Höhlungen der Schädelknochen ein Fett enthalten, so reich an Stearin, dass dieses daraus nach dem Tode des Thiers aus dem Elain, worin es sich aufgelöst befindet, auskrystallisirt. Dieses auskrystallisirte Fett wird Wallrath, Sperma Ceti, genannt, und macht eine Handelswaare aus.

Der Wallrath wird durch Auspressen gehörig von dem Elain (Wallsfichthran), welches einem guten Theil nach Lipyloxyd-Verbindungen enthält, befreit und dann warm mit einer etwas verdünnten Lauge von Kalihydrat behandelt, wodurch das noch nicht ausgepresste Elain verseift und aufgelöst wird. Darauf wird er durch Schmelzen in siedendem Wasser gut ausgewaschen und erstarren gelassen. So kommt er dann in den Handel, in Gestalt von weifsen Kuchen, die sich leicht brechen lassen und auf dem Bruche grofsblätterig krystallisirt sind. Er ist nicht immer gleich gut von dem Elain befreit; zuweilen erhält man ihn frei davon, aber auch zuweilen mit Resten davon, in welchem letzteren Falle er mehrere Male mit Kalilauge bei + 50° bis + 60° behandelt werden muss, worauf man ihn nach dem Auswaschen mit Wasser zuletzt durch Auskrystallisiren aus Alkohol reinigt.

Chevreul erforschte zuerst die Natur dieser Fettart, und fand, dass sie sich mit einer starken Kalilauge zwischen + 90° und + 100° allmälig verseifen lässt, wiewohl dies nur schwierig geschieht und mehrere Tage Zeit erfordert. Die Seife wird trübe, und was daraus durch Säuren abgeschieden wird, wiegt nach dem Trocknen mehr als der angewandte Wallrath. In der mit Säuren ausgefällten Flüssigkeit ist keine Spur Glycerin enthalten, sondern nur eine Spur von einem gelb gefärbten Körper. Dieses Stearin enthält nämlich fette Säuren, verbunden mit einem andern basischen Körper als Lipyloxyd, welcher beim Verseifen einen festen fettartigen Körper hervorgebracht hat, der sich einem Theil nach in der Seife auflöst und einem andern Theil nach eine Emulsion damit bildet, und welcher mit den fetten Säuren ausgefällt wird, wenn man das Alkali mit einer stärkeren Säure sättigt. Chevreul nannte den fetten Körper *Aethal* und hielt die Säuren, mit denen er vorkommt, für Margarinsäure und Oelsäure.

Dumas und Peligot legten nachher dar, dass das Aethal nicht der Körper ist, womit die fetten Säuren in dem Wallrath

verbunden sind, sondern dass er ein Verwandlungs-Product ist, dadurch entstanden, dass sich die eigentliche Base mit 1 At. Wasser vereinigt zu Aethal, und Smith zeigte, dass was Chevreul für Margarinsäure und Oelsäure gehalten hatte, diesen wohl ähnlich ist, aber von anderen Säuren ausgemacht wird.

Die Säuren im Wallrath.

Cetinsäure macht die hauptsächlichste Säure im Wallrath aus, und sie ist es, welche für Margarinsäure gehalten worden war. Sie wurde von Lawrence Smith dargestellt und analysirt, welcher fand, dass sie eine ganz eigenthümliche Säure ist, welche er *Aethalsäure* nannte, aus dem Grunde, weil Dumas und Stass gezeigt hatten, dass eine Säure von gleichen Eigenschaften und gleicher Zusammensetzung hervorgebracht wird, wenn man Aethal mit Kalihydrat zusammenschmilzt, der Dumas diesen Namen gab. Ich glaube jedoch den Namen in *Cetinsäure* umändern zu müssen, abgeleitet von *Cetin*, von Cete, Wallfisch, mit welchem Namen Chevreul den eigentlichen festen Theil des Fetts in Wallrath bezeichnete.

Um die Cetinsäure rein zu erhalten, muss der Wallrath mehrere Male nach einander in siedendem Alkohol aufgelöst werden, wobei das Cetin beim Erkalten daraus anschiefst und jedes Mal ein Gemenge von Cetin und Elain in der Lösung zurücklässt. Wenn dann zuletzt der Theil, welcher in dem Alkohol aufgelöst bleibt, nach dem Verdunsten und Befreien von Alkohol denselben Erstarrungspunkt hat, wie das, was aus demselben beim Erkalten auskrystallisirt, so ist er völlig frei von Elain. Das Cetin verseift sich so schwierig, dass, wenn man es mit einer gleichen Gewichtsmenge Kalihydrat, in 2 Thln. Wasser aufgelöst, in einer verschlossenen Flasche bei einer Temperatur erhält, welche zwischen + 50° und + 90° variirt, doch eine ganze Woche darauf hingeht, ehe die Verseifung stattgefunden hat, welche aber selten so vollständig geschieht, dass nicht noch ein Theil von dem Cetin in emulsionsähnlicher Auflösung in der Seife enthalten wäre. In viel kürzerer Zeit geschieht sie, wenn man 2 Thle. Pulver von Cetin und 1 Thl. krystallisirtes Kalihydrat als Pulver genau vermischt und das

Gemenge bis zu + 109° unter fortwährendem Umrühren erhitzt. Die Masse wird durch die Verseifung zuletzt ganz fest, ohne dass jedoch der ganze Cetingehalt verseift vorden ist, weshalb sowohl Chevreul als auch Smith vorschreiben, die Masse in siedendem Wasser aufzulösen und mit Salzsäure zu zersetzen. Das Ausgefällte wird umgeschmolzen, ausgewaschen und nach dem Trocknen mit der halben Gewichtsmenge Kalihydrat auf dieselbe Weise, wie vorher behandelt. Dieser Umweg scheint jedoch nicht recht zweckmäfsig zu sein, indem die erste Wirkung der zweiten Umschmelzung mit Kali darin besteht, dass sie die Masse wieder in denselben Zustand versetzt, worin sie sich am Ende des ersten Schmelzens befand, dadurch, dass die freie Cetinsäure durch einen Theil von dem angewandten Kali gesättigt wird. Besser scheint es daher zu sein, bei dieser Operation sogleich ein gleiches Gewicht Kalihydrat zuzusetzen. — Die Masse wird in Wasser aufgelöst, womit sie ein trübes Liquidum bildet, und die Lösung mit Chlorcalcium ausgefällt, wodurch cetinsaure Kalkerde, gemengt mit Aethal, niedergeschlagen wird. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und pulverisirt. Das Aethal wird mit warmem Alkohol von 0,820 spec. Gewicht ausgezogen, und zuletzt mit Aether. Besser ist es jedoch, sogleich Aether anzuwenden, indem dieser nicht, wie der Alkohol, etwas von der cetinsauren Kalkerde auflöst, und die Behandlung mit Aether fortzusetzen, bis dieser nichts mehr auflöst.

Das Kalksalz wird darauf durch verdünnte Salzsäure zersetzt, welche die fette Säure abscheidet, die, wenn man die Flüssigkeit erhitzt, schmilzt und sich oben auf ansammelt. Sie wird durch Waschen mit siedendem Wasser von Salzsäure und Chlorcalcium befreit, und daranf in einer schwachen, aber warmen Lösung von kohlensaurem Natron, die man im Ueberschuss anwendet, aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit warmem Alkohol von 0,820 spec. Gewicht behandelt, worin der Ueberschuss an kohlensaurem Natron ungelöst bleibt. Beim Erkalten schiefst daraus cetinsaures Natron in Krystallen an. Die Mutterlauge giebt nach partiellem Verdunsten noch mehr davon, aber zuletzt bleibt eine Lösung übrig, welche ein Gemenge von cetinsaurem Natron und dem Natronsalz einer flüssigen fetten Säure enthält, die sich nicht mehr sicher durch Krystallisation trennen las-

sen. Die erhaltenen Krystalle von cetinsaurem Natron werden noch ein Mal aus Alkohol umkrystallisirt, um sie sicherer rein zu haben. Dann löst man sie in siedendem Wasser, und setzt Salzsäure im geringen Ueberschuss hinzu, wobei die sich abscheidende Cetinsäure schmilzt und sich oben auf der Flüssigkeit ansammelt. Salzsäure und Kochsalz werden nun gut ausgewaschen.

Die so erhaltene Cetinsäure bildet einen weifsen, auf dem Bruche krystallisirten Kuchen, ist geruch- und geschmacklos, röthet Lackmuspapier, schmilzt bei + 56° und erstarrt bei + 55° zu Gruppen von strahlenförmig geordneten, weifsen, halb durchsichtigen Nadeln, die Wachsglanz haben. Bis zu einer höheren, noch nicht bestimmten Temperatur erhitzt, kommt sie in's Sieden und destillirt unverändert über, ohne Rückstand. Sie ist unlöslich in Wasser, aber bei + 50° nach allen Verhältnissen löslich in Alkohol von 0,820, woraus sie beim Erkalten in feinen Nadeln wieder anschiefst, welche zu einer zuweilen moosähnlichen und zuweilen blumenkohlähnlichen Vegetation angeordnet sind. In der erkalteten Lösung bleibt so wenig von der Säure aufgelöst, dass, wenn man die Cetinsäure, ohne so viele vorherige Arbeit zur Reinigung des Cetins und des Natronsalzes, bereitet, sich die flüssige Säure aus der Cetinsäure durch kalten Alkohol auswaschen lässt. Von Aether wird sie viel mehr als von Alkohol aufgelöst, so dass es schwierig ist, sie aus Aether krystallisirt zu erhalten.

Die Cetinsäure besteht, nach Dumas' und Lawrence Smith's übereinstimmenden Analysen, aus:

	wasserfrei		wasserhaltig	
	Atome.	Procente.	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	32	77,776	32	75,045
Wasserstoff . .	62	12,517	64	12,467
Sauerstoff . .	3	9,707	4	12,488

Atomgewicht = 3090,72 . $C^{32}H^{62}O^{3} = \overline{C}et$. Die wasserhaltige Säure ist $= \dot{H} + \overline{C}et$, ihr Atomgewicht = 3203,20, und ihr Wassergehalt beträgt 3,512 Proc. Diese Zahlen sind vollkommen dieselben, wie die für die Palmstearinsäure. Beide Säuren wurden fast zu derselben Zeit entdeckt, so dass die Isomerie derselben nicht bemerkt, daher keine Versuche zur Vergleichung ihrer Eigenschaften veranlasst wurden. Inzwischen scheint nach dem, was über beide Säuren oben angegeben worden ist, der Schluss gezogen werden zu können, dass sie

nicht identisch sind. Die Palmstearinsäure z. B. krystallisirt in Blättern, ähnlich der Margarinsäure, aber nicht in Nadeln, und sie hat ihren Erstarrungspunkt bei + 60°, während die Cetinsäure bei + 55° erstarrt.

Die *cetinsauren Salze* sind im Allgemeinen denen der fetten Säuren ähnlich. Die mit alkalischer Basis lösen sich in Wasser und in Alkohol auf, und sie vertragen + 250° ohne zerstört zu werden, aber darüber werden sie verkohlt. Sie scheiden durch starke Verdünnung mit Wasser feine, schimmernde Schuppen von zweifach-cetinsauren Salzen ab. Die von Erden und Metalloxyden sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in starkem Alkohol und unlöslich in Aether.

Cetinsaures Kali, $\dot{K}\,\overline{C}et$, gebildet durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali im geringen Ueberschuss und Lösen des eingetrockneten Salzes in siedendem starken Alkohol, schiefst daraus in perlmutterglänzenden Schuppen an, welche wasserfreies Salz sind. Von einer geringen Quantität Wasser wird es leicht aufgelöst, aber durch eine gröfsere Menge wird es in der oben angegebenen Art zersetzt.

Cetinsaures Natron, $\dot{Na}\,\overline{C}et$ schiefst aus Alkohol an, bleibt aber nach dem Auflösen in Wasser amorph zurück.

Die Salze von *Baryterde*, *Kalkerde*, *Talkerde*, *Zinkoxyd*, *Eisenoxydul*, *Zinnoxydul*, *Bleioxyd* und *Quecksilberoxydul* sind weifse Niederschläge. Das Salz von *Kobaltoxyd* ist roth, das von *Eisenoxyd* gelb und das von *Kupferoxyd* blassgrün.

Cetinsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\,\overline{C}et$, schlägt sich, durch doppelte Zersetzung gebildet, weifs, flockig und wasserfrei nieder. Es ist unlöslich in warmem Wasser, und verändert sich leicht durch's Licht.

Cetinelainsäure ist der Name, welchen wir der im Wallrath vorhandenen flüssigen Säure geben wollen. Sie ist in dem flüssigen Fett enthalten, welches Alkohol aus dem Wallrath auszieht, aber in so geringer Menge, dass sowohl Chevreul als auch Smith glaubten, damit keine Versuche zu dessen genauerem Studium anstellen zu können.

Chevreul giebt darüber an, dass, wenn der Alkohol, woraus nach dem Auflösen des Wallraths das Cetin angeschossen ist, in der Wärme verdunstet wird, ein Oel zurückbleibt, welches bei + 32° anfängt Cetin abzusetzen. Wird das Oel dann bei + 20 aus den Krystallen ausgepresst, so setzt es bei

+ 18° nichts mehr ab. Es ist gelblich, und hat den schwachen, aber deutlich erkennbaren Geruch des Wallraths, so wie dieser im Handel vorkommt. Es verseift sich eben so schwierig wie Cetin, und es theilt sich dabei in einen Körper, welcher die Eigenschaften des Aethals hat, und in eine flüssige fette Säure, welche Cetinsäure eingemengt enthält. L. Smith unterwarf dieses Oel der trockenen Destillation, und konnte dann aus dem Destillate mit siedendem Wasser keine Brenzölsäure ausziehen, wodurch es sich also zeigt, dass sie nicht Oelsäure ist, von der sie sich aufserdem noch dadurch unterscheidet, dass ihre Salze mit Baryterde und Bleioxyd in Aether ganz unauflöslich sind. Sowohl Chevreul als auch L. Smith konnten im Wallrath keine flüchtige fette Säure entdecken.

Ich erlaube mir hierbei zu bemerken, dass eine genauere Kenntniss der Cetinelainsäure von grofser Wichtigkeit sein würde. Der sogenannte Wallfischthran, woraus der Wallrath angeschossen ist, enthält, nach Chevreul, Lipyloxyd, verbunden mit Margarinsäure und Oelsäure; aber er verdient eine neue Untersuchung, um zu erkennen, ob nicht diese für Margarinsäure und Oelsäure gehaltenen Säuren eigentlich Cetinsäure und Cetinelainsäure sind, welche letztere dadurch in einer, für eine ausführlichere Untersuchung hinreichenden Quantität würde erhalten werden können.

Ketyloxyd.

Mit diesem Namen, welcher von dem griechischen Namen des Wallfisches, *κῆτος*, abgeleitet worden ist, bezeichnen wir die für sich nicht darstellbare Base des Wallraths, welche bei der Verseifung desselben in Aethal verwandelt wird.

Nach den Analysen der Ketyloxyd-Verbindungen von Dumas und Peligot, L. Smith und Stenhouse besteht sie aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	32	82,445
Wasserstoff . .	66	14,125
Sauerstoff . . .	1	3,430

Atomgewicht = 2915,68 . $C^{32}H^{66}O = \dot{K}t$ Diese Zusammensetzung setzt das Oxyd von einem Radical = $C^{32}H^{66}$ vor-

aus, welches wir *Ketyl* nennen können, selbst wenn der sehr wahrscheinliche Umstand stattfindet, dass sich darin die Bestandtheile eines Paarlings befinden. Wir werden weiter unten eine Verbindung kennen lernen, worin der Sauerstoff gegen Chlor ausgewechselt worden ist, ein Ketylchlorür.

Von dem Ketyloxyd kennen wir aufserdem die Verbindungen mit Cetinsäure, Cetinelainsäure, mit Schwefelsäure und mit Kohlensulfid, welche nun angeführt werden sollen.

Cetinsaures Ketyloxyd, Cetin, $\dot{K}t\,\overline{C}et$, macht das krystallisirende Fett im Wallrath aus, nachdem daraus das Cetinelain durch Alkohol entfernt worden ist. Sein Erstarrungpunkt ist + 49°, während dagegen der elainhaltige Wallrath erst bei + 44° erstarrt. Beim Erkalten erstarrt es breitblättrig krystallinisch und halbdurchscheinend. Bei + 360° oder nahe dieser Temperatur kommt es in's Sieden und destillirt über, aber das Destillat ist ein Verwandlungs-Product, welches weiter unten betrachtet werden soll. In offener Luft lässt es sich anzünden und es brennt dann mit einer klaren, leuchtenden Flamme, wodurch es sich zur Verfertigung von Lichtern anwenden lässt. Es löst sich sehr wenig in kaltem Alkohol, aber 100 Thle. siedender wasserfreier Alkohol lösen 15,8 Thle. davon auf. 100 Thle. siedender Alkohol von 0,834 spec. Gewicht lösen dagegen nur 3 Thle. davon auf. Der gröfste Theil von dem Aufgelösten schiefst aus beiden Lösungen beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättern wieder an. Von Aether wird es viel leichter aufgelöst, als von Alkohol. Es löst sich auch bis zu einem gewissen Grade in einer alkalischen Lösung von margarinsaurem Kali auf. Chevreul führt an, dass 7 Thle. Cetin, 11 Thle. bei + 54° schmelzbarer Margarinsäure und 18 Thle. Kalihydrat, wenn man sie mit 16 Thln. Wasser erhitzt, ein gelatinöses Magma bilden. Wird dieses mit ein wenig Wasser mehr ½ Stunde lang gekocht, und die Masse dann ein Paar Tage sich selbst überlassen, so hat man eine trübe Masse, welche mit noch 300 Thln. Wassers verdünnt und gekocht eine trübe Lösung bildet, welche beim Erkalten wasserklar wird und sich auch so zwischen + 60° und + 56° erhält. Unter + 56° wird sie wieder trübe und bei + 50° ganz undurchsichtig. Bei + 46° wird sie auch noch gelatinös, und nach dem Erkalten theilt sie sich in einigen Tagen in eine klare Flüssigkeit und in einen daraus abgeschiedenen Klumpen, wel-

cher darin schwimmt. Dieser enthält einen Theil von dem Cetin verseift, und Chevreul bemerkt, dass die Gegenwart der Seife von gewöhnlichem Fett die Verseifung des Cetins bedeutend beschleunige.

Das Cetin besteht, nach L. Smith's Analyse, aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	79,817	64	80,043
Wasserstoff . .	13,400	128	13,298
Sauerstoff . .	6,783	4	6,659

Atomgewicht = 6006,40. Dies schliefst nämlich die zusammengelegten Atome der Grundstoffe von 1 At. Ketyloxyd und 1 At. Cetylsäure ein.

Cetinelainsaures Ketyloxyd, Cetinelain, ist ein öläbnlicher Körper, worüber ich bei der Cetinelainsäure das Wenige, was wir darüber wissen, angeführt habe.

Zweifach-schwefelsaures Ketyloxyd, Ketyloxydschwefelsäure, ist von Dumas und Peligot entdeckt worden, welche es *Acide sulfocéténique* nannten. Es wird aus dem Verwandlungs-Producte des Ketyloxyds, dem Aethal, durch concentrirte Schwefelsäure gebildet. Das Aethal wird nicht kalt von der Schwefelsäure angegriffen, sondern es nimmt davon nur eine Purpurfarbe an, während sich die Säure gelb färbt. Wie es sich gegen wasserfreie Schwefelsäure verhält, ist nicht untersucht worden. Aber wird es in der gewöhnlichen Schwefelsäure geschmolzen, unter fleifsigem Umrühren, in einer Temperatur, welche nicht bis zu + 100° geht (wodurch sich die Masse schwärzen und schweflige Säure entwickeln würde), so löst es sich allmälig auf, während zweifach-schwefelsaures Ketyloxyd oder eine mit Ketyloxyd gepaarte Schwefelsäure, analog der Glycerinschwefelsäure, gebildet wird, die von dem Ueberschuss der Schwefelsäure aufgelöst bleibt.

Anstatt die Abscheidungsmethode dieser Säure von dem Ueberschuss an Schwefelsäure anzugeben, haben Dumas und Peligot nur angeführt, dass die Schwierigkeit ihrer Reinigung die Entdeckung derselben verhindert haben würde, wenn sie nicht durch eine Theorie dazu geführt worden wären, welche ihr Vertrauen nicht betrogen habe. Sie führen blofs an, dass man ein *Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ketyloxyd* erhalten kann (Sulfocéténate de potasse), welches farblos ist, in perlmutterglänzenden Schuppen oder

Blättern krystallisirt, und welches nach ihrer Analyse zusammengesetzt ist aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,87	32	53,347
Wasserstoff	9,20	66	9,140
Sauerstoff	2,23	1	2,219
Schwefelsäure . . .	11,70	1	11,113
Schwefelsaurem Kali .	24,00	1	24,181

Dies giebt $\dot{K}\ddot{S} + \dot{K}t\ddot{S}$.

Sehr wahrscheinlich geben Phosphorsäure, Tartrylsäure und Traubensäure entsprechende Säuren mit Aethal, gleichwie mit Glycerin, in die aber Ketyloxyd, und nicht Aethal eintritt. Dies ist jedoch noch nicht versucht worden.

Doppelsalze von Kohlensulfid und Ketyloxyd. So wohl das Ketyloxyd als auch die basischen Oxyde der folgenden Halide: Aethyloxyd, Methyloxyd und Amyloxyd, haben die sonderbare Eigenschaft, sich bei Gegenwart von einem Alkali mit $\overset{\prime\prime}{C}$ vereinigen zu können und dem Ansehen nach ein Doppelsalz von dem Alkali und der organischen Base mit Kohlensulfid hervorzubringen. Dies ist jedoch, wie ich bei der Aethyloxyd-Verbindung zeigen werde, nur ein scheinbares Verhalten, indem $\frac{1}{3}$ Kohlensulfid seinen Schwefel gegen Sauerstoff sowohl in dem Alkali, als auch in dem organischen Oxyd auswechselt, wodurch Schwefelbasen entstehen, welche sich mit den übrigen $\frac{2}{3}$ von dem Kohlensulfid vereinigen. Durch Vermischen des alkalischen Doppelsalzes mit Salzen von Erden und Metalloxyden werden das Kohlensulfid und die Kohlensäure nebst dem organischen Oxyd und der Schwefelbase auf die Erde oder das Metalloxyd übergeführt. In mehreren Fällen, wiewohl es noch nicht von dem Ketyloxyd bekannt ist, lässt sich durch den Zusatz einer wasserhaltigen Säure die organische Base gegen Wasser und Wasserstoffsulfid auswechseln, so dass man eine Verbindung erhält, welche die Eigenschaften einer Säure besitzt, welche sich wieder mit Basen vereinigt. — Die entsprechenden Ketyloxyd-Verbindungen sind von de la Provostaye und Desains entdeckt und beschrieben worden.

Kali-Ketyloxyd-Sulfocarbonat, $(\dot{K}\ddot{C} + \dot{K}t\ddot{C}) + 2(\acute{K}\overset{\prime\prime}{C} + \acute{K}t\overset{\prime\prime}{C})$, wird erhalten, wenn man Aethal in Kohlensulfid bis zur Sättigung auflöst, die vollkommen klare Lösung, welche sich beim

Umschütteln ein wenig trübt, mit feinem Pulver von trockenem Kalihydrat vermischt und die Flasche verschliefst. Die wechselseitige Einwirkung beginnt sogleich und dauert dann einige Stunden fort. Setzt man das Kali in kleinen Stücken hinzu, so geschieht sie viel langsamer, und jedes Stück quillt zu seinem doppelten Volum auf. Hat die Vereinigung stattgefunden, so ist das Ganze zu einer aufgequollenen, weichen Masse erstarrt. Diese Masse ist dann schmutzig gelb mit eingemengten röthlichen Punkten. Man setzt nun wasserfreien Alkohol hinzu, etwa das 4fache Volum von der Masse, und erwärmt, aber nicht bis zum Sieden. Die Auflösung geschieht leicht und die Lösung erhält eine gelbe Farbe, aber sie setzt eine geringe Quantität von einer dicken, dunkel rothbraunen Flüssigkeit ab, welche stark alkalisch ist, und welche Kalium-Sulfocarbonat und kohlensaures Kali enthält, entstanden durch die wechselseitige Einwirkung zwischen dem Ueberschuss an Kali und Kohlensulfid, die sich mit dem aus dem Kalihydrat freigemachten Wasser vereinigt haben. Die gelbe Alkohollösung wird abgegossen, wenn sie sich geklärt hat, aber dabei noch warm erhalten worden ist, worauf sie beim Erkalten eine weifse, leichte, flockige Masse absetzt, welche das oben angeführte Doppelsalz ist. Es wird auf ein Filtrum genommen und mit kaltem Alkokol von 0,837 spec. Gewicht gewaschen, welcher die Mutterlauge und das darin enthaltene Kalihydrat wegführt. Das Salz wird dann in einer geringeren Quantität heifsen wasserfreien Alkohols aufgelöst und daraus beim Erkalten krystallisiren gelassen. Man wäscht es darauf einige Male mit kaltem Alkohol von 0,837 spec. Gewicht und zuletzt ein Mal mit kaltem Aether ab, welcher den gröfsten Theil des Alkohols wegführt. Dann lässt man den Aether abdunsten, zuerst in der Luft und zuletzt im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Es bildet nun ein äufserst feines, weifses, krystallinisches Pulver, welches kein chemisch gebundenes Wasser enthält. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst und darauf entwickelt es einen starken Geruch nach Lauch, dann Kohlensulfid und zuletzt Aethal. Diese flüchtigen Stoffe fangen Feuer und verbrennen, wenn das Erhitzen in freier Luft geschieht. Zuletzt bleibt eine schwarze Masse zurück, welche Schwefelkalium, Kali und Aethal enthält. Das Salz löst sich nicht in Wasser, sondern dieses stöfst es von sich ab, wie eine fette Substanz, aber allmälig fängt es an sich damit zu

erweichen und zu zersetzen. Worin die Zersetzung besteht, ist nicht angegeben worden. Lässt man das trockene Salz an der Luft liegen, so condensirt es ein wenig Feuchtigkeit, die aber im Laufe eines Tages nicht $2^1/_8$ Proc. überstieg. Es löst sich nicht in kaltem wasserfreien Alkohol und in kaltem Aether, aber in grofser Menge, wenn sie warm sind. Wiewohl das Salz in trockener Gestalt farblos ist, so wird die Lösung in Alkohol doch immer gelb. Sie ist völlig neutral. Das Salz besteht nach ihren Analysen aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	57,00	102	57,295
Wasserstoff . . .	9,29	198	9,239
Sauerstoff . . .	4,69	6	4,487
Schwefel . . .	18,04	12	18,014
Kalium	10,98	3	10,965

Atomgewicht = 13373,34 . $(\dot{K}\ddot{C} + C^{32}H^{66}O\ddot{C}) + 2(\overset{\prime}{K}\overset{\prime\prime}{C} + C^{32}H^{66}S\overset{\prime\prime}{C})$.

Wird das Salz mit Salzsäure vermischt, so bilden sich, wenn es damit anfängt durchtränkt zu werden, 3 At. Chlorkalium, 3 At. Aethal und 6 At. Kohlensulfid, wobei die Kohlensäure und das Schwefelketyl ihren Sauerstoff und Schwefel auswechseln. Das Aethal und das Kohlensulfid vereinigen sich im Anfange zu einer röthlichen, elastischen Masse, woraus das Kohlensulfid in der Luft abdunstet und das Aethal rein und weifs zurücklässt. Das Ketyloxyd hat also, selbst wenn es aus dieser Verbindung abgeschieden wird, sich mit den Bestandtheilen von 1 At. Wasser vereinigt und damit Aethal gebildet.

Es ist noch nicht versucht worden, ob nicht Salzsäuregas oder geschmolzene Phosphorsäure, wenn man sie in wasserfreiem Alkohol löst und damit die Lösung des Kalisalzes in wasserfreiem Alkohol vermischt, die erwähnte saure Verbindung in der Flüssigkeit hervorbringen können, die sich vielleicht in der Alkohollösung erhalten kann.

Das entsprechende Salz von Baryt wird sehr schwierig gebildet, wenn man eine Lösung von Aethal in Kohlensulfid mit wasserfreiem Alkohol und wasserfreier Baryterde vermischt. Die Verbindung ist gelatinös.

Wird die Lösung des Kalisalzes in wasserfreiem Alkohol mit den Lösungen anderer Salze in derselben Art vermischt, so entstehen Doppelsalze von Ketyloxyd mit deren

Basen. Mit Chlorzink wird ein gelatinöser Niederschlag hervorgebracht, mit acetylsaurem Bleioxyd entsteht eine voluminöse weifse Fällung, die nach einigen Stunden anfängt sich zu schwärzen. Quecksilberchlorid giebt eine weifse käsige Fällung, welche beim Waschen gelb wird, und salpetersaures Silberoxyd giebt einen canariengelben Niederschlag, der selbst im Dunklen nach einigen Minuten braun und darauf schwarz wird.

Ketylchlorür, Kt Gl, wurde von Dumas und Peligot entdeckt, welche es erhielten, als sie Stücke von Aethal in einer Retorte mit einer gleichen Gewichtsmenge Phosphorsuperchlorid, $P Gl^5$, vermischten, wobei beide mit Entwickelung von Wärme auf einander einwirkten, wodurch sie schmolzen, während sich eine Menge Salzsäuregas entwickelte und wegging. Bei der Destillation ging dann zuerst ein flüssiger Chlorphosphor über, darauf der Ueberschuss an Phosphorsuperchlorid, und zuletzt kam das Ketylchlorür, mit Zurücklassung von wasserhaltiger Phosphorsäure in der Retorte. Da das Chlorür unzerstörtes Aethal enthalten kann, so muss es über ein wenig mehr Phosphorsuperchlorid rectificirt werden. Das Destillat wird mit siedendem Wasser behandelt, welches die Verbindungen von Phosphor und Chlor zersetzt und auflöst, wobei das in Wasser unauflösliche Ketylchlorür zurückbleibt, in Gestalt eines öligen Liquidums, welches, um es von Salzsäure und Wasser zu befreien, über wenige wasserfreie kaustische Kalkerde rectificirt werden muss.

Das Ketylchlorür ist flüssig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Geruch, Geschmack und andere Verhältnisse sind nicht angegeben worden. Es besteht nach ihrer Analyse aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	32	73,761
Wasserstoff .	66	12,637
Chlor	2	13,602

Atomgewicht = 3258,96 . $C^{32}H^{66}$ + Gl = Kt Gl. Die Bildung desselben durch Phosphorsuperchlorid geschieht auf die Weise, dass 5 At. Aethal und 3 Aeq. $P Gl^5$ einander sich zersetzen in 5 At. Ketylchlorür, 5 At. Salzsäuregas, 2 At. Phosphorsäure und 1 At. Phosphor; aber da das Superchlorid im Ueberschuss vorhanden ist, so bildet der Phosphor damit eine

niedrigere Chlorverbindung, welche bei der Destillation zuerst übergeht.

Man hat alle Veranlassung, zu erwarten, dass durch Behandeln des Aethals mit Superbromid und Superjodid von Phosphor das entsprechende Brom- und Jod-Ketyl erhalten werde.

Verwandlungen des Ketyloxyds. 1) Bei *dem Austritt aus seinen Verbindungen.* Wird das Ketyloxyd aus einer seiner Verbindungen ausgeschieden, so nimmt es die Bestandtheile von 1 At. Wasser auf, wodurch es sich in den fettähnlichen Körper verwandelt, welcher im Vorhergehenden Aethal genannt worden ist. Er wurde von Chevreul entdeckt, der ihn durch Verseifen des Wallraths bekam. Der Name wurde aus den ersten Silben von Aether und Alkohol gebildet, weil Chevreul ihn für ein Mittelding zwischen beiden hielt.

Ich habe angeführt, dass er sich bei der Verseifung von Cetin bildet, und dass er durch Chlorcalcium mit der cetinsauren Kalkerde gemengt niedergeschlagen wird. Man zieht ihn daraus mit Aether aus, der ihn dann beim Abdestilliren zurücklässt. Aber da es fast immer der Fall ist, dass sich das Cetin nicht vollständig verseift hat, so kann man nicht sicher sein, ob es nicht noch unzersetztes Cetin enthält. Aus diesem Grunde muss es noch ein Mal mit Kalihydrat in derselben Art behandelt werden, wie bei der Verseifung des Cetins vorgeschrieben worden ist. Beim Wiederauflösen in Wasser bleibt das Aethal ungelöst, so dass sich nur der Theil von dem Cetin, welcher übrig geblieben und nun verseift worden war, in der alkalischen Flüssigkeit auflöst, woraus er durch die im Vorhergehenden angegebene Weise abgeschieden wird. Das Aethal wird nun durch Schmelzen in Wasser ausgewaschen.

Es ist farblos, halb durchscheinend, wie weifses Wachs, geschmack- und geruchlos, und völlig neutral. Nach dem Schmelzen für sich erstarrt es bei $+ 48^0$, aber wird es in Wasser geschmolzen, so fängt es erst bei $+ 50^0$ an zu erstarren, und das Thermometer steigt dabei auf $+ 51^0,5$. Beim langsamen Erstarren schiefst es in krystallinischen Blättern an, zeigt aber häufig an der Oberfläche sternförmig geordnete Nadeln. In einer gewissen höheren Temperatur lässt es sich unverändert überdestilliren, und es kann selbst mit Wasser überdestillirt werden, was aber sehr langsam stattfindet. Es ist unlöslich in

Wasser, lässt man es aber lange Zeit darin liegen, so wird es an der Oberfläche milchweifs, indem es ein wenig Wasser aufnimmt, was in der Luft davon wieder abdunstet, wodurch die weifse Farbe verschwindet. Dieser Umstand und der höhere Schmelzpunkt in Wasser scheinen eine noch nicht erforschte Wechselwirkung zwischen beiden auszuweisen. Alkohol von 0,812 löst es bei + 54° nach allen Verhältnissen auf, und beim langsamen Erkalten schiefst es daraus in kleinen glänzenden Blättern an. Es löst sich nicht in starker Kalilauge und nimmt auch kein Kali daraus auf. Beim Schmelzen mit Bleioxyd geht es keine Verbindung damit ein und es giebt dabei auch kein Wasser ab. Von cetinsaurem Kali und Kalihydrat, gelöst in wenig Wasser, wird es zwischen + 60° und + 64° aufgelöst, nach dem Erkalten eine etwas gelbliche, biegsame Masse bildend, welche durch reines Wasser weifs und emulsionsähnlich wird. Kocht man diese Masse ein, so trennt sie sich in ölähnliche Tropfen, welche beim Erkalten zuerst erstarren und darauf sich mit der Flüssigkeit emulsionsähnlich vermischen. Wird diese Emulsion dann mit Wasser verdünnt und filtrirt, so bleibt auf dem Filtrum eine gallertähnliche Masse zurück, welche, wenn man sie erhitzt, ölähnliche Tropfen abscheidet, welche die Flüssigkeit beim Erkalten wieder einsaugen und sich wieder in Gallert verwandeln.

Das Aethal besteht, nach Chevreul's Analyse, welche von Dumas und Peligot, so wie von Stenhouse bestätigt worden ist, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	32	79,383
Wasserstoff . .	68	14,012
Sauerstoff . .	2	6,605

Atomgewicht = 3028,10. Dies ist = $C^{32}H^{66}O + H^2O$, oder 1 At. Ketyl, verbunden mit den Bestandtheilen von 1 At. Wasser. Es kann aber nicht als das Hydrat vom Ketyl betrachtet werden, sondern das Aethal verhält sich zum Ketyl, wie der Weinalkohol zum Aethyloxyd, der Holzalkohol zum Methyloxyd, u. s. w., und wir werden weiter unten erfahren, dass bei den Verwandlungen der in den Haliden enthaltenen Basen durch Wasser eine vollständige Harmonie stattfindet.

Dumas und Peligot fanden, dass, wenn man das Aethal mit verglaster oder noch besser wasserfreier Phosphorsäure

vermischt und destillirt, sich die beiden Atome Sauerstoff darin mit 4 At. Wasserstoff zu Wasser vereinigen, welches von der Phosphorsäure aufgenommen wird, und der Rest ein flüchtiges Oel bildet, welches übergeht. Dieses Oel nannten sie *Cétène*. Wir wollen es zur Uebereinstimmung in der Benennung ähnlicher sauertrofffreier und auf ähnliche Weise entstandener, flüchtiger Oele nennen:

Aethalol. Nach der ersten Destillation kann es noch eine Einmengung von Aethal enthalten, und es muss daher über eine neue Portion wasserfreier Phosphorsäure rectificirt werden. Es ist flüssig, farblos, ölähnlich, geruchlos, macht auf Papier einen Fettfleck, welcher nicht verschwindet, und sein Siedepunkt ist ungefähr bei + 275°. In offener Luft kann es entzündet werden, und es brennt dann mit einer klaren, weifsen Flamme. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, und diese Lösungen reagiren nicht auf Lackmuspapier. In der Luft verändert es sich nicht. Bei der Analyse wurde es aus 2 At. Wasserstoff und 1 At. Kohlenstoff zusammengesetzt gefunden, was sie mit vieler Wahrscheinlichkeit nach der Zusammensetzung des Aethals zu $C^{32}H^{64}$ berechnen, was entsteht, wenn von 1 At. Aethal 2 At. Wasser abgezogen werden. Diese Ansicht wird ferner noch durch das hohe specifische Gewicht desselben in Gasform unterstützt, welches nach ihren Versuchen = 8,007 ist, und welches, nach einer Condensation der 96 einfachen Atome zu 4 Vol. berechnet, = 7,74 sein würde.

Vermischt man das Aethal mit seiner 5 bis 6fachen Gewichtsmenge festen Kalihydrats, allein oder mit seiner halben Gewichtsmenge ungelöschten Kalks vermischt, und erhält das Gemenge in einer Retorte bis zu einer Temperatur von + 210° bis + 220° 5 bis 6 Stunden lang erhitzt, so entwickelt sich sehr langsam Wasserstoffgas und, wenn dieses beendigt ist, so hat sich das Aethal in Cetinsäure verwandelt und diese mit dem Kali vereinigt. Dabei hat 1 At. Aethal 6 At. Wasserstoff abgegeben, 1 At. Wasser zersetzt, und sich mit dessen Sauerstoff vereinigt, so dass von $C^{32}H^{68}O^{2} + \dot{H}$ 8 At. Wasserstoff gasförmig weggegangen sind, und $C^{32}H^{62}O^{3}$ entstanden ist. Diese Verwandlung wurde von Dumas und Stass entdeckt, ehe die Cetinsäure als Bestandtheil des Cetins bekannt

geworden war, weshalb sie die erhaltene Säure, wie ich bereits angeführt habe, Acide éthalique nannten.

2. Durch *trockene Destillation des cetinsauren Ketyloxyds* erleidet das Ketyloxyd eine Verwandlung von ähnlicher Art, wie die eben angeführte durch Destillation des Aethals mit wasserfreier Phosphorsäure, auf die Weise, dass sich die Cetinsäure mit 1 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff aus dem Ketyloxyd vereinigt, welche damit 1 At. wasserhaltige Cetinsäure bilden, während 1 At. Aethalol übrig bleibt. Beide sind flüchtig und destilliren daher über, wobei sich in den Dämpfen derselben auch eine Portion von noch unzerstörtem Cetin verflüchtigt. Das Destillat wird in einer Flasche in einer Lauge von kaustischem Kali aufgelöst, welche damit eine Emulsion bildet, worin Aethalol und Cetin innig zu einer Milch aufgeschlämmt sind. Schüttelt man diese mehrere Male nach einander mit Aether, so zieht dieser das Aethalol und das Cetin aus, während eine Lösung von Kali und cetinsaurem Kali in Wasser zurückbleibt, die nun wasserklar ist. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt eine Lösung von Cetin in Aethalol zurück, woraus beim Abkühlen bis unter 0° der gröfste Theil des Cetins auskrystallisirt. Das Aethalol wird davon abgegossen und es kann dann in einer Temperatur, welche vorsichtig nahe zu bei + 275° erhalten wird, von dem Rest des Cetins abdestillirt werden. Diese Bildung des Aethalols wurde von L. Smith entdeckt, welcher zeigte, dass das auf diese Weise erhaltene Aethalol dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften besitzt, wie das durch Destillation des Aethals mit Phosphorsäure gebildete.

3. Durch *Behandlung des Cetins mit Salpetersäure* geben so wohl die Cetinsäure als auch das Ketyloxyd einerlei Producte, welche von Radcliff und L. Smith studirt worden sind. Cetin oder Wallrath entwickelt, wenn man sie in Salpetersäure von mäfsiger Stärke geschmolzen erhält, Stickoxydgas, und mit den Dämpfen der Säure und des Wassers geht eine geringe Menge von einer flüchtigen Säure über, welche Aboleinsäure zu sein schien. Das Cetin verwandelt sich dabei deutlich, aber ohne aufgelöst zu werden, und nach einer, einige Tage lang fortgesetzten Einwirkung fand Radcliff in der darunter stehenden Salpetersäure Succinylsäure aufgelöst, welche nach dem Verdunsten der Salpetersäure krystallisirt erhalten

wurde. Nachdem sich die Succinylsäure abgesetzt hatte, wurde daraus Pimelinsäure in Körnern krystallisirt erhalten, gemengt mit einer andern, noch leichter löslichen Säure, welche eine blumenkohlähnliche Vegetation gab, und welche bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus $C^6H^{10}O^4$, was die von Laurent, S. 406, angegebene Zusammensetzung der wasserhaltigen Adipinsäure $= \dot{H} + C^6H^8O^3$ ist.

Der unaufgelöste Theil des Cetins war in fette Säuren verwandelt worden, die sich in Kalilauge leicht auflösten und daraus durch Salzsäure wieder abgeschieden wurden. Sie bildeten ein Gemenge von einer festen und einer flüssigen Säure, die aber nicht genauer studirt wurden.

L. Smith setzte bei seinen Versuchen die Wirkung der Salpetersäure fort, bis das Cetin von der Salpetersäure vollkommen aufgelöst worden war; es war dazu eine 18 bis 20-tägige Fortsetzung der Versuche erforderlich. Er bekam dann in der Salpetersäure weder Succinylsäure noch Korksäure, sondern nur eine Säure, welche in Körnern anschoss, bei + 148° schmolz und sich in einer darüber hinausgehenden Temperatur zu federähnlichen Krystallen sublimirte. Das Ammoniumoxydsalz derselben gab keine Fällungen mit den Salzen von alkalischen Erden, von Zinkoxyd, Bleioxyd und von Kupferoxyd. Diese Resültate stimmen ganz mit der Adipinsäure überein. Er analysirte die Säure und bekam dabei Resultate, welche sehr nahe mit der Formel übereinstimmten, welche Bromeis, S. 406, für die Zusammensetzung der Adipinsäure gegeben hat.

Die fetten Oele der Wallfische.

Das flüssige Fett der Wallfische, welches Wallfischthran genannt wird, scheint, nach den Untersuchungen Chevreul's und einiger Anderer, margarinsaures oder ölsaures Lipyloxyd zu enthalten, gleichwie das Fett von anderen Säugethieren. Aber es ist noch übrig, genau zu untersuchen, ob nicht auch noch andere Säuren und ein anderes basisches Oxyd darin enthalten ist. Ich will in der Kürze die vorhandenen Untersuchungen darüber angeben.

1. *Wallfischthran.* Aufser dem flüssigen Oele, aus dem sich das Cetin abgesetzt hat, schmilzt man aus dem Speck un-

ter der Haut der Wallfische ein gelbes oder bräunliches Oel aus, welches unter jenem Namen im Handel vorkommt, theils unverändert, theils von dem Färbenden gereinigt durch Schütteln mit einem Eichenrinden-Decoct und durch Behandeln zuerst mit einer Lösung von unterchlorigsaurer Kalkerde und darauf mit verdünnter Schwefelsäure, welche Gyps abscheidet, worauf man es sich klären lässt und dann abgiefst. Dieses gereinigte Oel ist jedoch durch Chlor etwas verändert.

Chevreul fand bei der Untersuchung des unveränderten Wallfischthrans, dass dieser völlig neutral ist und bei + 20° ein spec. Gewicht von 0,927 hat. Lässt man ihn einige Zeit bei 0° stehen, so setzt sich ein festes Fett, Stearin, daraus ab, wovon das Eleain abgegossen werden kann. Bei der Verseifung konnte er nicht die Gegenwart von Talgsäure entdecken, sondern nur Margarinsäure und Oelsäure, und aus der Seife konnte er nur Glycerin auf gewöhnliche Weise erhalten. Aber aufserdem bekam er eine mehr oder weniger gefärbte, thranartige, neutrale und etwas riechende Masse, welche nicht genauer untersucht wurde und welche sehr wohl das Product der Verwandlung eines anderen basischen Oxyds sein könnte, mit welchem Oxyd, aufser Margarinsäure und Oelsäure, vielleicht auch noch andere Säuren, die sich in der Vermischung mit jenen der Beobachtung entzogen, verbunden gewesen sein konnten.

a. *Stearin.* Es schmilzt, nachdem das Elain durch Waschen mit einem mit Wasser verdünnten Alkohol daraus entfernt worden ist, zwischen + 21° und + 27°, je nachdem es von Elain mehr oder weniger gut befreit worden ist. Es löst sich in 1,8 Thln. siedenden Alkohols und schiefst daraus an, wobei es eine braune, dicke Mutterlauge übrig lässt. In dem auf diese Weise krystallisirten Stearin fand Chevreul durch Verseifung 85 Thle. Margarinsäure und Oelsäure, 7 Thle. Glycerin, welches etwas scharf und bitter schmeckte, und 4 Thle. von einem braunen Körper, welcher nicht bei + 100° schmolz, ohne Rückstand verbrannte und sich vollständig in siedendem Alkohol auflöste.

b. *Elain.* Es ist so leicht löslich in wasserfreiem Alkohol, dass es bei + 75° nicht mehr als 0,82 Thle. davon bedarf. Mit 0,6 Thln. Kalihydrat und 5 Thln. Wasser wird es leicht verseift, wobei es ein rein schmekendes Glycerin liefert, und aufserdem ein neutrales, braunes, nach Thran riechendes,

ölartiges Fett. Chevreul nahm die abgeschiedene fette Säure für Oelsäure, verunreinigt durch ein wenig Margarinsäure. Sie enthielt Spuren von Valeriansäure, welche mit Wasser daraus abdestillirt werden konnte.

2. *Delphinthran.* Chevreul hat das Fett von Delphinus Phocaena und D. Globiceps untersucht.

a. Delphinus Phocaena. Das in Wasser aus dem Bauchspeck ausgeschmolzene Oel war blassgelb, hatte einen Fischgeruch, welcher durch gemeinschaftliche Einwirkung des Sonnenlichts und der Luft verschwand, und bei + 16° ein spec. Gewicht von 0,937. Es röthet nicht Lackmuspapier, allein in der Luft nimmt es eine, nach einiger Zeit wieder verschwindende, braune Farbe an, riecht alsdann nach Rüböl und röthet Lackmuspapier. 100 Thle. siedender Alkohol von 0,821 bilden mit 20 Thln. Oel eine Auflösung, die sich trübt, so wie sie vom Feuer genommen wird. Werden aber gleiche Theile Oel und Alkohol mit einander gekocht, so vereinigen sie sich besser, die Lösung setzt nachher nichts ab und lässt sich fast nach allen Verhältnissen mit noch mehr Oel vermischen. Bei der Verseifung giebt es 0,822 eines Gemenges von Margarinsäure und Oelsäure, 0,14 Glycerin und eine zur Bildung von 0,16 valeriansaurem Baryt hinreichende Menge Valeriansäure. Dabei entwickelt sich eine nach eingeschmiertem Leder riechende Materie.

b. Delphinus Globiceps. Sein Fett ist ein citronengelbes Oel, nach Thran und zugleich nach eingeschmiertem Leder riechend und bei + 20° von 0,918 spec. Gewicht. 100 Thle. wasserfreier Alkohol von + 20° lösen 123 Thle. Oel auf, und Alkohol von 0,812 spec. Gewicht löst bei + 70° nur 110 Thle. davon auf. Bei sehr langsamem Abkühlen dieses Oels bis zum Gefrierpunkte oder etwas darunter setzt es ein Cetin ab, welches nahe, jedoch nicht vollkommen, mit dem aus dem Thran von Physeter macrocephalus übereinkommt.

Nach dem Schmelzen fängt dieses Cetin an, bei + 45°,5 zu erstarren, und bei + 43°,5 ist es völlig erstarrt. 100 Thle. siedender Alkohol von 0,834 lösen davon 2,9 Thle. auf. Es verseift sich schwerer als Wallrath, giebt weniger Aethal und mehr fette Säuren, und diese reicher an Margarinsäure. Das Aethal von diesem Oel schmilzt bei + 47°, während das andere bei + 48° schmilzt.

Das Oel, woraus sich das Cetin abgesetzt hat, ist bei + 20° völlig flüssig und bei + 15° butterartig. Sein spec. Gewicht ist 0,924. 100 Thle. Alkohol von 0,820 lösen noch vor dem Kochen 149,4 Thle, davon auf. Bei der Verseifung geben 100 Thle. Oel 66 Thle. fetter Säuren (Margarinsäure und Oelsäure), welche 14,3 Thle. eines nicht verseifbaren Fettes enthalten, ähnlich dem Aethal, nur leichter schmelzbar und eigentlich aus zweien zusammengesetzt, von denen das eine bei + 27° und das andere erst bei + 35° schmilzt. Von den fetten Säuren scheidet man es eben so, wie Aethal, ab. Hier ist wiederum eine Quelle zu neuen und sehr interessanten Versuchen. Diese zwei Arten von Fett sind nämlich, aller Wahrscheinlichkeit nach, fettartige organische Basen,. wie das Aethal, von welchem Gesichtspunkt aus sie genauer untersucht zu werden verdienen. Ferner giebt es 15 Thle. Glycerin und eine Quantität Valeriansäure, die 34,6 Thle. valeriansauren Baryt bildet.

Werden 10 Thle. von diesem Thran mit 9 Thln. warmem wasserfreien Alkohol behandelt, so lösen sie sich gröfstentheils darin auf. Aus dem nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückbleibenden Oel löst kalter wasserhaltiger Alkohol valeriansaures Lipyloxyd in einem gröfserem Verhältnisse auf, als aus dem rohen Oel, und es bleibt ein Oel zurück, welches einen schwachen eigenthümlichen Geruch besitzt, gemengt aus einem ätherartigen und dem nach Valeriansäure. Sein spec. Gewicht ist 0,954 bei + 17°. Die Valeriansäure wird daraus auf die für die Abscheidung der flüchtigen fetten Säuren, angeführte Weise ausgeschieden.

Chevreul erhielt daraus 32,82 Thle. Valeriansäure (im wasserfreien Zustande besimmt), 59 Thle. wasserhaltige Oelsäure und 15 Thle. Glycerin. Chevreul nannte dieses Oel *Phocénine,* weil er die Säure Phocensäure nannte.

3. *Döglingthran.* An den Färöern wird Balaena rostrata, daselbst Dögling genannt, gefangen und aus seiner Speckhaut ein Oel ausgeschmolzen, welches sparsam in den Handel kommt, unter dem Namen *Döglingthran.* Dieses Oel ist Gegenstand einiger Untersuchungen von Scharling gewesen.

Es ist klar, fast farblos oder es hat nur einen sehr schwachen Stich in's Gelbe. Es ist geruchlos, schmeckt aber widrig, ähnlich wie die Oele der Fische im Allgemeinen, hat 0,868

spec. Gewicht bei + 20° wodurch es sich von anderen fetten Oelen unterscheidet, bei denen es selten unter 0,900 geht, und bricht das Licht stärker als andere fette Oele. Durch rasches Erhitzen lässt es sich in flüssiger Form überdestilliren, wobei ungefähr 1 Proc. einer thranartigen Masse zurückbleibt. Das Destillat ist ein nicht näher untersuchtes gelbliches Oel, welches keine Brenzölsäure und kaum mehr als eine Spur Acrolein enthält, wodurch es sich zeigt, dass es keine Oelsäure enthält und nur eine Spur von Lipyloxyd. Beim Abkühlen unter + 8° setzt der Döglingthran feine Nadeln von einem festen Fett ab, ungefähr zu 2 Proc. vom Gewicht des Thrans. Dieses schmilzt bei + 24° und enthält deutlich Wallrath eingemengt.

Das Oel löst sich in seiner doppelten Gewichtsmenge siedenden Alkohols. Es gehört zu den trocknenden Oelen, absorbirt Sauerstoff aus der Luft, bedeckt sich dadurch mit einer Haut, welche leicht davon abgehoben werden kann, wird dann allmälig zähe und trocknet in dünner Schicht nach längerer Zeit zu einer festen Masse ein. Dabei entwickelt es eine geringe Menge Kohlensäure.

Gleichwie ölsaures Lipyloxyd, verwandelt es sich durch salpetrige Säure in ein festes krystallinisches Fett, woraus siedender Spiritus ein rothgelbes Oel auszieht, wobei das krystallisirte Fett dem gröfsten Theil nach farblos zurückbleibt.

Der Döglingthran verseift sich mit Kali, eine trübe Lösung bildend, giebt mit Kalkhydrat eine körnige Masse und mit Bleioxyd eine pflasterähnliche Seife. Aus der darüberstehenden Flüssigkeit wird kaum eine Spur von Glycerin erhalten.

Aus der Bleioxyd-Verbindung zieht Aether ein Bleioxydsalz von einer flüssigen fetten Säure aus, deren Barytsalz sich vom ölsauren Baryt dadurch unterscheidet, dass es in siedendem Alkohol wenig löslicher ist, als in kaltem.

Scharling wandte jedoch dieses Salz nach den von Gottlieb angegebenen Vorschriften zur Bereitung der reinen Oelsäure an, um diese eigenthümliche Säure rein zu bekommen, welche er *Döglingsäure* nennt.

Sie war gelblich, aber vollkommen klar bei + 16°. Sie erstarrte einige Grade über 0°, röthete Lackmus und löste sich leicht in Alkohol von 0,826 spec. Gewicht. Scharling analysirte sowohl die wasserhaltige Säure als auch die Verbindun-

gen derselben mit Baryterde und mit Aethyloxyd, und die erhaltenen Resultate stimmen mit der folgenden Zusammensetzung überein.

	Wasserfrei. Atome.	Procente.	Wasserhaltig. Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	38	79,483	38	77,07	Säure	96,96
Wasserstoff . .	70	12,163	72	12,13	Wasser	3,04.
Sauerstoff . .	3	8,354	4	10,80.		

Atomgewicht = 3591,36. Das Atomgewicht der wasserhaltigen Säure ist = 3703,84.

Sie unterscheidet sich also von der gewöhnlichen Oelsäure dadurch, dass sie 2 CH^2 mehr als diese enthält. Bevor definitiv ein Name dafür angenommen wird, muss erst noch ausgemittelt werden, ob sie mit der Cetinelainsäure identisch ist oder nicht.

Da bei der Verseifung geringe Spuren von Glycerin erhalten wurden, so ist es klar, dass der Döglingsthran ein anderes basisches Oxyd als Lipyloxyd enthält. Aber das Verwandlungsproduct von diesem basischen Oxyde ist noch nicht abgeschieden und studirt worden, was jedoch in hohem Grade ausgeführt zu werden verdient.

Um einen Begriff von der Zusammensetzung dieses basischen Oxyds zu bekommen, analysirte Scharling den Döglingsthran durch Verbrennung, und fand ihn nach einer Mittelzahl von 4 Analysen zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	79,00	62	80,214
Wasserstoff . .	13,34	120	12,896
Sauerstoff . .	7,66	4	6,890.

Aber die Abweichung des berechneten Resultats von dem gefundenen ist zu bedeutend, als dass dadurch ein sicherer Begriff von der Zusammensetzung des basischen Oxyds gewonnen worden wäre. Wenn $C^{38}H^{70}O^3$, d. h. die Säure davon abgezogen wird, so bleiben $C^{24}H^{50}O$. Und da der in Aether unlösliche Rückstand von der Oelseife mit Bleioxyd nicht untersucht worden ist, ob er ein in Aether unlösliches Bleioxydsalz von einer anderen fetten Säure enthält, so ist es noch zu frühzeitig, sich einen Begriff von der Zusammensetzung des basischen Oxyds zu machen.

Der Döglingsthran brennt, wenn man ihn als Brennmate-

rial auf Lampen anwendet, mit einer klareren, leuchtenderen und ungefärbteren Flamme, wie irgend ein anderes fettes Oel; er brennt aufserdem weniger rasch weg, und die Lampenflamme verbreitet keinen Geruch, wie die von gewöhnlichem Thran. Dagegen kann er nicht zur Bereitung von Leuchtgas angewandt werden, weil er sich gröfstentheils zu einem Liquidum wieder condensirt, so wie auch nicht zu der von Seife, weil das Product von dem basischen Oxyde nicht abgeschieden werden kann, sondern der Seife beigemengt bleibt.

III. Die Wachsarten.

Die Pflanzen bringen verschiedene feste Fettarten hervor, welche offenbar zu derselben Klasse von Körpern gehören, wie die im Vorhergehenden abgehandelten, die sich jedoch in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung von den Lipyloxyd-Verbindungen unterscheiden, aber dafür denen vom Ketyloxyd nähern. Diese werden von den Stoffen ausgemacht, welche wir *Wachs* nennen, und wofür das von den Bienen hervorgebrachte den Prototyp ausmacht. Es sind schon viele Arbeiten darüber ausgeführt worden. Man hat darin die Zusammensetzung aus den Grundstoffen nach Procenten zu bestimmen gesucht und daraus Formeln abgeleitet; man hat sie verseift, um daraus fette Säuren auszuziehen, aber man hat niemals den basischen Körper zu erkennen gesucht, womit die Säuren im Wachs verbunden sind, oder den Körper, worin die Base bei der Verseifung verwandelt wird, ungeachtet Chevreul's Untersuchung des Wallraths ein Muster darbietet, wie die Wachsarten untersucht werden müssen. Wer sich dieses Leitfadens bedienen will, wird noch sehr viele, nicht unwichtige Entdeckungen machen. So weit sich die Versuche bis jetzt erstrecken, zeigen sie, dass die Wachsarten fette Säuren enthalten, aber vermuthlich ihnen eigenthümliche, wenn auch den bereits bekannten sehr ähnliche. Oelsäure ist darin nicht enthalten, weil sie bei der trockenen Destillation keine Spur von Brenzölsäure geben, auch kein Lipyloxyd, weil sich unter den Producten der trockenen Destillation kein Acrol befindet. Ich habe schon vor längerer Zeit (Jahresbericht, 1840, S. 479) die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Nothwendigkeit zu

lenken gesucht, bei der Untersuchung des Wachses die für den Wallrath vorgesteckten Principien zu befolgen, um das Product der organischen Base aufzufinden, womit die fette oder fetten Säuren im Wachse verbunden sind. Aber bei keiner der mehreren Untersuchungen, welche nachher damit ausgeführt worden sind, ist dieser Rath befolgt worden.

Bienenwachs, gewöhnliches Wachs, ist die Masse, womit die Bienen, Apis mellifica, die Zellen in ihren Stöcken bauen, und welche bis zu einem gewissen Grade ein Product der chemischen Lebens-Processe im Körper der Biene zu sein scheint. Es schwitzt bei den Bienen zwischen den Bauchringen aus, und sie bauen daraus die Zellen für die Entwickelung der Eier und für die Aufbewahrung des Honigs. Man glaubte eine Zeit lang, die Bienen zögen es aus dem Samenstaube der Pflanzen aus, aber die von Huber, und nachher noch von Anderen angestellten Versuche zeigen, dass dieser Samenstaub der Bienenlarve zur Nahrung dient, und dass das Wachs aus dem Zucker, welchen sie aus den Pflanzen aufnehmen, hervorgebracht wird. Diese Frage ist in den letzteren Zeiten einem Meinungsstreite unterworfen gewesen, in Folge von Dumas' Annahme, dass alles Fett in Thieren aus dem Fett entstehe, was aus dem Pflanzenreiche aufgenommen würde. Aber bei einem Versuche, welcher nachher von ihm, gemeinschaftlich mit Milne Edwards, darüber angestellt wurde, zeigte es sich, dass Bienen, welche mit einem von allem Wachsfett befreiten Honig gefüttert worden waren, fortfuhren, ihre Wachszellen zu bauen, wiewohl weniger, als wenn sie ihre Nahrung von Pflanzen entnahmen.

Das Bienenwachs, so wie es durch Waschen des im Bienenstock gebildeten erhalten wird, hat eine gelbe Farbe und einen eigenen honigartigen Geruch. Diese Farbe und diesen Geruch hat es vom Honig angenommen, denn diejenigen Zellen im Bienenstock, in welchen die Bienen noch keinen Honig abgesetzt haben, geben weifses Wachs. Von dieser fremden Einmengung wird es zuerst durch Umschmelzen in Wasser und nachheriges Bleichen in der Sonne befreit. Dies geschieht so, dass man das geschmolzene und seiner Erstarrungstemperatur nahe Wachs über einen, in kaltem Wasser langsam sich umdrehenden Cylinder von Holz ausgiefst, wodurch das Wachs gebändert, d. h. in dünne, auf dem nassen Holze nicht fest-

haftende Blätter geformt wird, welche nun auf in Rahmen gespannten Netzen, und von darüber gelegten Netzen vor dem Winde geschützt, dem Sonnenschein ausgesetzt werden. Die Sonne und die Feuchtigkeit der Luft bleichen nun allmälig das Wachs, welches mit Wasser besprengt werden muss, wenn in der Nacht kein Thau gefallen ist. Selten wird aber das Wachs durch seine ganze Masse hindurch gebleicht, sondern es muss einige Mal umgeschmolzen und wieder gebändert werden, ehe es vollkommen weifs wird. Es wird hierauf in heifsem Wasser geschmolzen und in passende Formen gegossen *). — Das Wachs ist in diesem gereinigten Zustande weifs und an dünnen Kanten durchscheinend, es besitzt weder Geruch noch Geschmack, sein spec. Gewicht ist 0,96 bis 0,966. Es erstarrt nach dem Schmelzen zwischen $+63^0$ und 64^0, wird aber bei $+30^0$ weich und biegsam, so dass es sich kneten und formen lässt. Bei 0^0 und darunter ist es hart und spröde.

Das Wachs löst sich nur theilweise in Alkohol und lässt einen darin unlöslichen oder wenig löslichen Theil zurück. Kalter Aether löst wenig davon auf, aber es löst sich vollständig in 10 Thln. siedendem Aether. Mit fetten Oelen lässt es sich zusammenschmelzen. Von Kalihydrat wird es fast eben so schwierig verseift, wie Wallrath. Durch kaustisches Ammoniak, so wie durch eine Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron wird es bei $+70^0$ in eine Emulsion verwandelt,

*) Das Wachs kann auch durch Schmelzen in Chlorwasser oder in aufgelöstem Chlorkalk gebleicht werden; es nimmt aber dabei Chlor auf, nach dem es beim Umschmelzen riecht, und daher, zu Lichtern angewendet, schlecht brennt. Solly hat folgende Methode als sehr zweckmäfsig angegeben, um Wachs rasch zu bleichen: Man schmilzt das Wachs in einem irdenen Gefäfse bei sehr gelinder Wärme, setzt eine geringe Menge Schwefelsäure hinzu, welche vorher mit ihrer doppelten Quantität Wassers verdünnt worden ist, und darauf salpetersaures Natron in kleinen Portionen nach einander und unter stetem Umrühren, während dieselbe Temperatur unterhalten wird. Man fährt mit dem Zusetzen des salpetersauren Natrons fort, bis die gelbe Farbe des Wachses verschwunden ist. Die Salpetersäure, welche dabei frei wird, zerstört den gelben Farbstoff, ohne bemerkenswerth auf das Wachs einzuwirken. Dann lässt man das Wachs erstarren, giefst die saure Flüssigkeit ab und schmilzt jenes mit reinem Wasser, um freie Säuren und schwefelsaures Natron völlig daraus zu entfernen. Auf den Antillen wird von einer eigenen Bienenart ein schwarzes Wachs producirt, welches nicht gebleicht werden kann.

und es giebt eine milchähnliche Flüssigkeit, die sich nicht klärt. Setzt man viel kohlensaures Kali oder Kalihydrat hinzu, so wird der emulsive Theil verdrängt, indem er sich oben auf als ein dickes Mufs ansammelt. Wird dieses abgenommen und getrocknet, so sieht es ähnlich wie eine Seife aus, aber Säuren ziehen daraus kohlensaures Kali mit Brausen aus und lassen unverändertes Wachs zurück. Wird Wachs lange Zeit in einem verschlossenen Gefäfse mit einer starken Lauge von Kalihydrat zwischen + 70° und + 90° geschmolzen erhalten, so wird es am Ende dadurch völlig verseift, wie dies sowohl Chevreul's als auch Lewy's Versuche dargelegt haben. Chevreul giebt an, dass er auf diese Weise aus dem Wachse 34,6 Proc. fetter Säuren erhalten habe, welche er für ein Gemenge von viel Margarinsäure mit wenig Oelsäure hielt, und 56,7 Proc. von einem festen Fett, welches nach dem Schmelzen bei + $74\frac{3}{4}$° anfing zu erstarren, und bei + 72° völlig fest war, aber noch weich bei + 64°. Von concentrirter Schwefelsäure wird, nach Chevreul's Versuchen, das Wachs bei + 70° aufgelöst. Diese Lösung erstarrt beim Erkalten. Ohne Zweifel hat die Schwefelsäure die Bestandtheile des Wachses eben so geschieden, wie dies mit denen der Oele stattfindet. In stärkerer Hitze wird die Masse geschwärzt, wobei sich schweflige Säure entwickelt. Mit Salpetersäure giebt das Wachs nach einer längeren Einwirkung Succinylsäure und vermuthlich eine oder mehrere von den anderen Säuren, welche aus Fett durch Salpetersäure hervorgebracht werden. Mit den Dämpfen, welche dabei überdestilliren, folgen flüchtige fette Säuren, welche nach Buttersäure riechen.

John machte die Entdeckung, dass das Bienenwachs durch Alkohol in zwei von einander verschiedene Bestandtheile getheilt werden kann. Den einen, in siedendem Alkohol löslichen, nannte er *Cerin*, von Cera, Wachs, und den anderen, darin wenig oder nicht löslichen, nannte er *Myricin*, in der falschen Vorstellung, dass er identisch mit Myrica-Talg sei. Boudet und Boissenot fanden, dass das Cerin verseift werden kann, und dass es ein Gemenge von einer festen und einer flüssigen fetten Säure giebt, welche sie, gleichwie Chevreul, für Margarinsäure und Oelsäure hielten, und aufserdem ein nicht verseifbares Fett, welches sie *Cerain* nannten, ohne im Uebrigen darauf aufmerksam zu werden, dass es, gleichwie das Aethal,

ein Product von der Base sein könnte, womit die Säuren verbunden gewesen waren. — Die Angaben über die relativen Quantitäten von Cerin und dem sogenannten Myricin im Wachse sind verschieden. John fand von dem ersteren 90 Proc. und 10 Proc. von dem letzteren, Boudet und Boissenot die relativen Quantitäten derselben = 70 : 30. Dies kann davon abhängen, dass die relative Quantität derselben variiren kann, theils nach verschiedenen Jahren und ungleichen Productionsarten, theils davon, dass der in Alkohol als unlöslich angesehene Theil doch nicht vollkommen unlöslich ist und sich also dessen Quantität in dem Maafse verändert, wie das Auskochen mit Alkohol zu lange fortgesetzt wird. Bucholz und Brandes fanden in dem Wachse einen flüssigen, ölartigen Bestandtheil zu $2\frac{1}{2}$ Proc. vom Gewichte des Wachses, welcher zurückblieb, als die Lösung des Cerins in Alkohol, nachdem sich dieses Cerin daraus abgesetzt hatte, bis zur Trockne abdestillirt wurde. Diese Angabe ist nachher von Lewy bestätigt worden, der ihn *Cerolein* genannt hat, was wir in *Kerelain* umändern wollen.

Im Allgemeinen hat man, ungeachtet gewisse von diesen Thatsachen seit zwei, und andere seit einem Jahrzehend bekannt gewesen sind, das Bienenwachs als ein einziges organisches Oxyd zu betrachten gesucht, und es zur Kenntniss der relativen Quantität der Grundstoffe mit Sorgfalt analysirt, wobei Zahlen erhalten wurden, welche sehr nahe der einfachen Formel $C^{20}H^{40}O$ entsprechen, welche 81,12 Proc. Kohlenstoff, 13,48 Proc. Wasserstoff und 5,40 Proc. Sauerstoff giebt. Damit stimmen die Analysen von Hess, Marchand und van der Vliet überein. Aber aufser dass eine solche Formel keinen richtigen Begriff von der Zusammensetzung eines so gemengten Körpers geben kann, kommt noch dazu, dass bei ihrer Berechnung das Atomgewicht des Kohlenstoffs nach dem älteren zu hohen angenommen wurde, wodurch der Sauerstoffgehalt in demselben Verhältnisse niedriger ausfallen musste. Zuletzt ist das reine Wachs von Lewy analysirt worden, dessen Analyse folgendes Resultat gegeben hat:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff .	79,27	14	79,288
Wasserstoff .	13,22	28	13,173
Sauerstoff . .	7,51	1	7,539.

Es ist klar, dass diese Formel nur die relative, aber nicht die wahre Anzahl von Atomen der Grundstoffe ausdrückt. Stellt man sich vor, dass die Base 1 At. Sauerstoff enthält und die Säuren 3 At., so wäre die Formel = $C^{56}H^{112}O^{4}$ möglich, aber dann doch immer theilbar zwischen die mehreren Verbindungen von fetten Säuren mit der Base, welche darin enthalten ist. Das gelbe Wachs fand Lewy aus 80,48 Proc. Kohlenstoff, 13,36 Proc. Wasserstoff und 6,16 Proc. Sauerstoff zusammengesetzt.

Wir wollen nun einen jeden der näheren Bestandtheile des Bienenwachses für sich betrachten.

Cerin. Wird Wachs mit seiner 10 bis 12fachen Gewichtsmenge Alkohol von 0,833 spec. Gewicht gekocht, so löst sich das Cerin darin auf und es setzt sich aus der siedend abfiltrirten Lösung beim Erkalten in weifsen, oder aus dem gelben Wachse in gelben Flocken ab. Der erkaltete Alkohol wird abgegossen, das Cerin ausgepresst, das Wachs mit dem abgegossenen Alkohol von Neuem ausgekocht, und dieses so lange wiederholt, als sich noch Cerin aus einer neuen Abkochung beim Erkalten absetzt. Das erhaltene Cerin ist jedoch nun mit einer Portion von dem in Alkohol schwer löslichen Bestandtheil gemengt, von dem es durch Behandlung mit Aether bei + 18° bis + 20° befreit wird, welcher das Cerin auflöst und den in Alkohol schwer löslichen Theil zurücklässt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt das Cerin zurück.

Das Cerin ist dem Wachse so vollkommen ähnlich, dass man wohl einsieht, dass dieses davon seine hauptsächlichen Eigenschaften hat. Es hat dieselbe Härte, denselben Erstarrungspunkt und, nach Lewy's Analyse, auch fast genau dieselbe Zusammensetzung, nämlich 79,20 Proc. Kohlenstoff, 13,20 Proc. Wasserstoff und 7,60 Proc. Sauerstoff. Es löst sich in 16 Thln. siedendem wasserfreien Alkohol, und diese Lösung gelatinirt, nach Bucholz, beim Erkalten. Von wasserhaltigem Alkohol bedarf es um so mehr, je wasserhaltiger er ist, und es scheidet sich daraus in Flocken wieder ab. Ist die siedend heifse Lösung nur halb gesättigt und lässt man sie langsam erkalten, so schiefst daraus das Cerin, nach Lewy, in feinen Krystallnadeln an. Es löst sich bei + 16° in 42 Thln. Aether, aber in viel gröfserer Menge, wenn er siedend ist, und es scheidet sich aus diesem beim Erkalten in Flocken ab. Es

wird auch von warmem Terpenthinöl aufgelöst und setzt sich daraus beim Erkalten in weichen weifsen Körnern ab.

Mit einer starken Lösung von kaustischem Kali lässt es sich verseifen. Die Lösung ist trübe und emulsionsähnlich. Wird sie im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit kaltem Spiritus behandelt, so löst dieser die Seife und den Ueberschuss an Kali auf, mit Zurücklassung eines wachsähnlichen, nicht mehr verseifbaren Fettes, des Cerains.

Besser dürfte es jedoch sein, wie bei einer ähnlichen Behandlung des Wallraths, die Lösung der Seife mit Chlorcalcium auszufällen und den wohl ausgewaschenen Niederschlag mit Aether auszuziehen, welcher das Cerain auflöst und die Seife zurücklässt. Vielleicht ist auch nicht einmal dieses erforderlich, sondern das Cerain dürfte mit Aether aus der verseiften Flüssigkeit ausgezogen werden können, wenn man sie wiederholt mit neuen Portionen Aether schüttelt, bis die Lösung klar geworden ist. — Aus der Verbindung mit Kali, nachdem das Cerain daraus abgeschieden worden ist, fällt Salzsäure eine fette Säure, welche die meisten Chemiker als Margarinsäure betrachtet haben. Lewy, welcher diese Säure bereitet und analysirt hat, giebt darüber an, dass sie weifs ist, krystallisiren kann, bei + 65° schmilzt, und dass sie sich wenig in Spiritus und in Aether auflöst, selbst wenn diese warm sind. Leichter löst sie sich in wasserfreiem Alkohol. Aber Lewy hat nicht mit einem Wort angeführt, ob er das Cerain davon abgeschieden habe, und ist sie aus der verseiften Flüssigkeit direct durch Salzsäure abgeschieden worden, so ist sie ein Gemenge von Cerain mit den fetten Säuren des Cerins gewesen, in welchem Falle nichts aus seinen analytischen Resultaten geschlossen werden kann, welche 79,85 Proc. Kohlenstoff, 13,72 Proc. Wasserstoff und 6,43 Proc. Sauerstoff gaben. Dass die Analyse mit einer solchen, cerainhaltigen fetten Säure angestellt worden ist, scheint deutlich aus dem geringen Sauerstoffgehalt zu folgen, welcher niedriger ist, als selbst in der wasserfreien Talgsäure, ungeachtet die analysirte Säure doch wasserhaltig gewesen sein muss.

Lewy hat diese Säure *Cerinsäure* genannt, ein Name, welcher für die fette Säure im Cerin behalten werden kann, im Fall sie nicht als Margarinsäure erkannt werden sollte.

Cerain. Dieser Körper verhält sich zum Cerin, wie das

Aethal zum Wallrath. Ich habe erwähnt, dass er zuerst von Boudet und Boissenot beobachtet wurde, welche die trockene Cerinseife mit einem mit Wasser vermischten Alkohol auszogen, worauf es dann, nach dem Abwaschen, zuerst mit saurem und darauf mit kochendem reinem Wasser, auf dem Wasser schwimmend zurückblieb. Bei der Bereitung desselben erhält man es leicht mit noch nicht völlig verseiftem Cerin gemengt, weshalb es noch einmal mit siedender Kalilauge behandelt werden muss, bis diese nichts mehr davon auflöst.

Das Cerain ist nach dem Erkalten eine harte spröde Masse, geruch- und geschmacklos. Sein Schmelzpunkt ist, nach Boudet und Boissenot, + 70°, aber sie haben es vermuthlich nicht frei von Cerin gehabt, denn nach Ettling schmilzt es noch nicht einmal in siedender starker Kalilauge. In höherer Temperatur lässt es sich, gleichwie das Aethal, unverändert überdestilliren. Es löst sich wenig in kaltem Alkohol und nicht viel mehr in siedendem, welcher damit beim Erkalten gelatinirt. Weniger gesättigt setzt der Alkohol bei sehr langsamer Abkühlung das Cerain, nach Ettling, in feinen, zu Flocken vereinigten Krystallen ab. In Aether und in Terpenthinöl ist es leichter auflöslich. Es ist von Ettling analysirt worden, dessen Analyse, berechnet nach dem richtigeren Atomgewicht für den Kohlenstoff, gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	79,432	31	79,531
Wasserstoff . .	13,749	64	13,639
Sauerstoff . .	6,819	2	6,830.

Die Berechnung der Analyse gründet sich auf die Annahme von 2 At. Sauerstoff, gleichwie in dem Aethal, von dem es sich durch 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff, welche das Aethal mehr enthält, unterscheidet.

Nach dieser Ansicht ist das Cerain dadurch entstanden, dass sich das basische organische Oxyd im Cerin mit den Bestandtheilen von 1 At. Wasser vereinigt hat. Hiernach kann also die Zusammensetzung dieses Oxyds, wofür ich den Namen *Keryloxyd*, von κηρός, Wachs, vorschlage, berechnet werden zu:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	31	82,707
Wasserstoff .	62	13,741
Sauerstoff . .	1	3,552

Atomgewicht = 2815,60. Wenn die Analyse des Cerains und die danach gemachte Berechnung als richtig vorausgesetzt werden können, und wenn man danach Lewy's Analyse des Cerins mit der Annahme berechnet, dass das Cerin aus 1 At. Keryloxyd und 1 At. von einer fetten Säure besteht, welche 3 At. Sauerstoff enthält, so erhält man folgendes Resultat:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	79,2	55	79,180
Wasserstoff . .	13,2	110	13,154
Sauerstoff . .	7,6	4	7,666.

Zieht man nun hiervon 1 At. Keryloxyd = $C^{31}H^{62}O$ ab, so bleibt für die Cerinsäure $C^{24}H^{48}O^{3}$, was nur um 2 At. Wasserstoff von der Zusammensetzung der Laurostearinsäure abweicht. Dieses hat natürlich keinen andern Werth, als die fast vollkommene Uebereinstimmung des hypothetischen Rechen-Resultats mit dem Resultat der Analyse des Cerins.

Das Cerin verhält sich bei der trockenen Destillation ganz analog dem Cetin, die Cerinsäure findet sich in dem Destillate wasserhaltig wieder, und das Keryloxyd, welches das Wasser dafür abgegeben hat, ist in ein flüchtiges Oel verwandelt worden, welches jedoch nicht genauer untersucht worden ist.

Lewy hat angegeben, dass, wenn man Cerin mit dem Pulver von einem vorher zusammengeschmolzenen Gemenge von festem Kalihydrat und ungelöschtem Kalk genau vermischt und das Gemenge in einer Retorte bis zu + 220° bis + 230° erhitzt unterhält, sich Wasserstoffgas entwickelt, und dass, wenn der Versuch fortgesetzt wird, bis kein Wasserstoffgas mehr entweicht, eine Kaliverbindung erhalten wird, woraus sich bei der Zersetzung durch Salzsäure eine fette Säure abscheidet, welche, nach Lewy's Versuchen und Analyse, Talgsäure ist. Diese Angabe ist von Francis und Warrington bestritten worden, aber diese führten ihre Versuche auf nassem Wege aus, ohne Anwendung derselben hohen Temperatur, welche Lewy bei seinen Versuchen wirken liefs, und sie konnten also nichts anderes hervorbringen, als eine mehr oder weniger vollständige Verseifung des Cerins. Was Lewy's Resultat anbetrifft, so ist es jedoch wenig wahrscheinlich, dass das, was er bekam, hat Talgsäure sein können, weil bekanntlich diese Säure durch eine ähnliche Behandlung unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Margarinsäure verwandelt wird.

Ohne neue Versuche ist dieser Gegenstand nicht in's Klare zu bringen.

Kerin, von κηρός, Wachs, will ich den in Alkohol fast unauflöslichen Bestandtheil des Wachses zu nennen vorschlagen, welchen John Myricin aus dem Grunde genannt hat, weil er ihn, wie ich bereits angeführt habe, unrichtig mit dem in Alkohol weniger löslichen Bestandtheil oder mit dem eigentlichen Stearin des Myrica-Talgs verglich. Nachdem der Alkohol von 0,833, womit das Wachs 5 bis 6 Mal ausgekocht worden ist, nichts mehr beim Erkalten absetzt, wird der Rückstand in siedendem wasserfreien Alkohol aufgelöst und die Lösung siedend abfiltrirt, worauf das Aufgelöste beim Erkalten fast völlig daraus niederfällt. Man befreit es dann durch Auspressen von Alkohol und schmilzt es, um den Rest von Alkohol daraus zu entfernen.

Das Kerin bildet einen harten Körper, ist wie Wachs geruch- und geschmacklos, erstarrt, nach Ettling, bei + 58°, aber nach Boudet und Boissenot bei + 65°. Sein spec. Gewicht scheint mit dem des Wachses gleich zu sein. Es bedarf seine 200fache Gewichtsmenge siedenden Alkohols von 0,844, um aufgelöst zu werden, und es schlägt sich beim Erkalten in Flocken wieder nieder. Von siedendem wasserfreien Alkohol bedarf es nur 123 Thle. zur Auflösung, und es scheidet sich auch daraus beim Erkalten fast völlig wieder ab. Es löst sich nicht in kaltem Aether und bedarf 100 Thle. warmen Aethers zur Auflösung, woraus es sich beim Erkalten wieder abscheidet. Von warmem Terpenthinöl wird es aufgelöst, ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden.

Ettling und Lewy haben das Kerin mit ziemlich übereinstimmenden Resultaten analysirt und dabei fast völlig dieselbe Zusammensetzung, wie für Wachs, gefunden:

	E.	L.
Kohlenstoff .	80,135	80,28
Wasserstoff .	13,751	13,22
Sauerstoff .	6,114	6,50.

Diese Zahlen weisen aus, dass es ein wenig mehr Kohlenstoff enthält, als Wachs und Cerin.

Boudet und Boissenot geben an, dass sich das Kerin nicht durch Behandlung mit Kalilauge verseifen lässt. Sie kochten es mit einer Lauge von kaustischem Kali und fanden dann,

dass das Kali nichts aufgelöst hatte, was durch Sättigen mit einer Säure daraus abgeschieden werden konnte. Aber dieses kann höchstens nur darlegen, dass die neue Verbindung nicht in einer, bis zu einem gewissen Grade kalihaltigen Flüssigkeit löslich ist. Lewy giebt dagegen an, dass es ihm geglückt sei, das Kerin zu verseifen, und dass Salzsäure von dem Kali eine fette Säure abscheide, welche bei +60°,5 schmilzt, und welche er bei der Analyse aus 77,85 Proc. Kohlenstoff, 13,17 Proc. Wasserstoff und 8,98 Proc. Sauerstoff zusammengesetzt fand. Ueber diese Säure gilt dieselbe Bemerkung, wie die über die Analyse der Cerinsäure, dass nämlich Lewy bei der Ausfällung die fette Säure und den fetten Körper, in den sich die Base im Kerin verwandelt, und vielleicht auch hier Cerain zusammen abschied, und dass er das Gemenge analysirte, welches aufserdem auch noch unverseiftes Kerin enthalten haben konnte. Der gröfsere Gehalt an Sauerstoff, als im Kerin, in dem analytischen Resultate weist auf jeden Fall eine Einmengung von einer wasserhaltigen fetten Säure aus. Lewy nennt die analysirte Säure *Myricinsäure*. Es versteht sich von selbst, dass die fette Säure im Kerin, wenn sie eine eigenthümliche Säure ist, den Namen *Kerinsäure* erhalten muss.

Die Angabe, dass Kerin unverändert überdestillirt werden könne, dürfte eine genauere Prüfung erfordern. Es ist nämlich wahrscheinlich, dass das Destillat, aufser unzersetztem Kerin, flüchtiges Oel und wasserhaltige Kerinsäure enthält, gleichwie dies der Fall mit Aethal und mit Cerain ist.

Kerelain, aus der Lösung in Alkohol erhalten, welche beim Erkalten das Cerin abgesetzt hat, ist, nach Bucholz und Brandes, braungelb, schmierig, nach Wachs riechend und bitter schmeckend. Nach Lewy ist es ein weiches Fett, welches bei +28°,5 schmilzt und welches ein wenig von einer freien fetten Säure enthält, wodurch es die Eigenschaft hat, Lackmus zu röthen. Es löst sich kalt, sowohl in Alkohol als auch in Aether. Lewy hat es analysirt, aber ohne anzugeben, wie die letzte Spur von Cerin daraus abgeschieden worden ist. Er fand darin 78,74 Proc. Kohlenstoff, 12,51 Proc. Wasserstoff und 8,75 Proc. Sauerstoff. Es scheinen keine Versuche über sein Verhalten bei der Verseifung angestellt worden zu sein, aber von dem Kerelain dürfte die flüssige fette Säure, wie sowohl Chevreul als auch Boudet und Boissenot glauben, Oel-

säure sein. Das Kerelain macht, nach Lewy, 4 bis 5 Proc. vom Gewicht des Wachses aus.

Nach dem nun Angeführten scheint der Schluss gerechtfertigt werden zu können, dass das reine Bienenwachs aus drei verschiedenen Fettarten besteht, welche vielleicht einerlei Basis enthalten, aber drei verschiedene fette Säuren.

Das Wachs wird bisweilen durch Einmengung von Mehl verfälscht, was man durch Schmelzen entdeckt. Bisweilen wird es mit Talg versetzt, was weniger leicht zu entdecken ist, wenn die Menge des letzteren gering ist. Man soll es an dem Talggeruch erkennen können, den der glimmende Docht eines aus solchem Wachse gezogenen Lichts nach dem Ausblasen verbreitet. Nach Boudet und Boissenot lässt sich die Gegenwart von Talg durch die trockene Destillation entdecken. Reines Wachs giebt keine Brenzölsäure; enthält es aber nur 2 Proc. Talg, so erhält man diese Säure, leicht daran erkennbar, dass sie dem Wasser, womit man das Destillationsproduct digerirt, die Eigenschaft ertheilt, neutrales essigsaures Bleioxyd zu fällen. Inzwischen hat man schon an dem Acrolgeruch des Destillats einen weit leichter zu beobachtenden Beweis für die Gegenwart von Talg. Eine weniger schädliche, aber stets tadelnswerthe Verfälschung geschieht durch Zusammenschmelzen mit Talgsäure und Margarinsäure. Sie wird entdeckt, wenn man das Wachs in klarem Kalkwasser schmilzt. Das reine Wachs schwimmt im geschmolzenen Zustande auf dem Kalkwasser und dieses bleibt dabei klar. Aus dem mit jenen Säuren gemengten Wachse zieht dagegen das Kalkwasser die fetten Säuren aus, wobei dasselbe sich durch deren Kalksalze trübt, und zuletzt verliert das Kalkwasser alle alkalische Reaction.

In der Pharmacie bereitet man aus gelbem Wachs durch Destillation ein brenzliches Oel, welches *Wachsöl*, Oleum Cerae, genannt wird. Man vermischt das geschmolzene Wachs mit einer gleichen Gewichtsmenge ungelöschten Kalks und bildet daraus kleine Kugeln, welche aus einer eisernen Retorte destillirt werden. Dabei wirkt der Kalk zur Zersetzung der Bestandtheile des Wachses ein, es bildet sich Kohlensäure, welche mit dem Kalk in Verbindung tritt, und zuerst geht ein dünnes flüchtiges Oel über, darauf eine butterähnliche Masse, welche Cerain und die fetten Säuren des Wachses enthält. Durch wie-

derholte Rectificationen werden diese immer mehr zerstört, so dass zuletzt ein dünnflüssiges Oel übergeht, welches sich klar erhält, aber woraus noch durch starke Abkühlung oder durch Kochen mit kohlensaurem Alkali fette Säuren ausgezogen werden können. Dieses Oel hat einen starken, gerade nicht unangenehmen Geruch, und kann sehr lange Zeit unverändert aufbewahrt werden. Es ist schwer löslich in wasserhaltigem Alkohol, aber es lässt sich nach allen Verhältnissen mit wasserfreiem vermischen, wobei es sich jedoch trübt und ein Gemenge von Paraffin und einer festen fetten Säure absetzt, welche letztere aus dem ersteren durch Kochen mit kohlensaurem Alkali ausgezogen werden kann Von dieser Säure hat man gefunden, dass sie nach dem Ausfällen mit Salzsäure der Margarinsäure ähnlich ist, aber dass sie ihren Erstarrungspunkt bei $+58^0$ hat. Sie ist wahrscheinlich ein unzerstörter Theil von den dem Wachse eigenthümlichen Säuren.

In der Heilkunde wird das Wachs zu Pflastern und Salben, zu sogenannten Bougien u. a. m., gebraucht. In den Künsten hat es mannigfache Anwendung, aber seine allgemeinste ist die zu Lichtern.

Das *chinesische Wachs* hat einen rein vegetabilischen Ursprung und soll in China aus Rhus succedaneum gewonnen werden. Im Handel kommt es in Kuchen oder Stücken vor, welche dem Wallrath ähnlich aussehen. Es ist glänzend weifs, krystallisirt, schmilzt, nach Lewy, bei $+82^0,5$, ist unbedeutend löslich in Alkohol und Aether, sowohl kalt als warm, aber es löst sich leicht in Petroleum. Es lässt sich überdestilliren und das weifse Destillat hat nicht mehr die Eigenschaften des Wachses, aber es riecht nicht nach Acrol. Man kann voraussehen, dass es von flüchtigem Oel und der fetten Säure des Wachses ausgemacht wird, welche durch Zersetzung des basischen Oxyds wasserhaltig geworden ist. Das Wachs lässt sich im Sieden verseifen, sowohl durch Kali, als auch durch Barythydrat, aber die Producte der Verseifung sind noch nicht untersucht worden. Dieses Wachs besteht, nach Lewy's Analyse, aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	80,71	72	80,64
Wasserstoff . .	13,49	144	13,40
Sauerstoff . . .	5,80	4	5,96

Die Berechnung gründet sich auf die Voraussetzung, dass

dieses Wachs aus einer Basis besteht, welche 1 At. Sauerstoff, und aus einer Säure, welche 3 At. Sauerstoff enthält.

Lewy schied aus den Verseifungs-Producten einen fetten Körper ab, welcher die Eigenschaften einer Säure hatte, und welchen er daher *Acide sinesique* nannte, woraus er aber nicht ein dem Cerain analoges Product abzuscheiden versuchte. Er fand sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	78,11	72	78,30
Wasserstoff . .	12,99	144	13,01
Sauerstoff . . .	8,90	6	8,69

Wiewohl die Analyse eines so gemengten Körpers als verlorene Mühe angesehen werden kann, so zeigt es sich doch, wenn sie einigermafsen gut ausgeführt worden ist, dass sie zu Betrachtungen und als Leitfaden für eine rationellere Untersuchung führen kann. Offenbar müssen in dem Verseifungsproduct 2 At. Wasser mehr, als in dem Wachse, enthalten sein, eins in der Säure und eins verbunden mit der Base. In der angeführten Aufstellung fehlen dafür 4 At. Wasserstoff. Die Ungleichheit muss jedoch bemerkt werden, dass die Säure, welche Lewy analysirt hat, nicht durch Verseifung auf nassem Wege hervorgebracht worden war, sondern durch Zusammenschmelzen des Wachses mit trockenem Kalihydrat und ungelöschtem Kalke, wobei der Fall, welcher beim Aethal stattfindet, auch hier denkbar ist, dass sich nämlich das Product von der Base in eine Säure verwandelt.

Palmwachs wird durch Abschaben der Rinde von *Ceroxylon Andicola*, Schmelzen in Wasser und Auspressen gewonnen. Es ist hellgelb oder schmutzig grüngelb, in der Kälte sehr spröde und pulverisirbar. In siedendem Wasser erweicht es und backt zusammen, schmilzt aber erst bei einigen Graden darüber. Durch Reiben wird es stark elektrisch. Von kaltem Alkohol von 0,815 wird es wenig aufgenommen; in 5 bis 6 Thln. kochendem löst es sich auf, und beim Erkalten gesteht die Auflösung. In Aether ist es auflöslich. Dieses Wachs ist ein Gemenge von einem eigenthümlichen krystallisirenden Körper, welcher zuerst von Bonastre dargestellt und *Ceroxylin* genannt wurde. Wenn sich das Wachs aus der Lösung in Alkohol beim Erkalten abgesetzt hat, so bleibt dieser Körper darin aufgelöst und er kann dann durch freiwillige Verdunstung

der filtrirten Flüssigkeit in federähnlichen, weifsen Krystallen angeschossen erhalten werden. Er ist nach dem Trocknen seideglänzend und leuchtet im Dunkeln beim Reiben.

Boussingault hat später gezeigt, dass diese Substanz eigentlich ein Harz ist, welches Palmwachs beigemischt enthält, welches letztere, davon befreit, alle die Eigenschaften und die Zusammensetzung des gewöhnlichen Bienenwachses hat. Man scheidet sie durch Auflösung in kochendem Alkohol, der dann beim Erkalten den gröfsten Theil des Wachses absetzt, wiewohl noch nicht ganz frei von Harz. Es muss noch einige Mal wieder aufgelöst und absetzen gelassen werden, um es völlig davon zu befreien. Das Harz bleibt in dem Alkohol gelöst zurück, woraus dann durch Verdunstung zuerst ein wachshaltiges und hierauf ein reineres Harz erhalten wird, welches in weifsen, krystallinischen, feinen Härchen anschiefst. In der Mutterlauge bleibt eine sehr geringe Menge einer äufserst bitteren Substanz, von der Boussingault vermuthet, dass sie ein Salz einer unbekannten Pflanzenbasis sei. Das gereinigte Palmwachs schmilzt, nach Lewy, bei + 72° zu einem farblosen ölartigen Liquidum, welches nach dem Erkalten alle Eigenschaften des Bienenwachses zeigt. Seine Zusammensetzung in Betreff der Grundstoffe ist fast dieselbe wie die des Bienenwachses, nach den Analysen sowohl von Boussingault, als auch von Lewy, nämlich:

	B.	L.
Kohlenstoff .	80,48	80,73
Wasserstoff .	13,29	13,30
Sauerstoff .	6,23	5,97

Es lässt sich mit kaustischem Kali verseifen, aber die Verseifungsproducte sind nicht untersucht worden.

Dieses Wachs wird zur Verminderung der Sprödigkeit mit ein wenig Talg vermischt und dann zu Lichtern angewandt.

Das Ceroxylin ist farblos und krystallinisch, erfordert zum Schmelzen eine Temperatur über + 100°, und wird dabei bernsteingelb. Beim Abkühlen zerspringt es nach allen Richtungen. Von Alkohol wird es aufgelöst, in der Wärme aber mehr als in der Kälte. Auch ist es in Aether und flüchtigen Oelen auflöslich. Nach einer Analyse von Boussingault besteht das Ceroxylin aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	82,65	20	83,371
Wasserstoff . .	11,50	32	11,080
Sauerstoff . . .	5,85	1	5,549

Die Berechnung gründet sich auf die Aehnlichkeit des Ceroxylins mit dem krystallisirten Elemiharze, welches diese Zusammensetzung hat; aber es ist klar, dass das Resultat der Analyse zu sehr von dem der Rechnung abweicht, sowohl im Kohlenstoff-, als auch im Wasserstoffgehalte.

Das Verhalten des Ceroxylins zu kaustischem Kali ist nicht angegeben worden. Das Elemiharz vereinigt sich damit nicht. Es wäre nicht unmöglich, dass das Ceroxylin entweder eine krystallisirte Wachsart oder ein Product der veränderten Base sein kann, in der Art, wie man das Glycerin zuweilen in Stearinarten, z. B. in dem Palmstearin, gebildet findet.

Carnauba-Wachs schwitzt auf den Blättern einer in Brasilien wachsenden Palmart, welche daselbst Carnauba genannt wird, aus. Nach dem Trocknen der Blätter hat es sich so davon abgelöst, dass es abgenommen werden kann. Es löst sich in siedendem Alkohol und setzt sich daraus beim Erkalten in Gestalt einer krystallisirten Masse ab. Von siedendem Aether wird es ebenfalls aufgelöst. Es schmilzt, nach Lewy, bei + 83°,5, ist kalt spröde und leicht zu Pulver zu zerreiben. Lewy fand darin 80,36 Proc. Kohlenstoff, 13,07 Proc. Wasserstoff und 6,57 Proc. Sauerstoff.

Eine Verseifung und die Producte derselben sind nicht untersucht worden.

Zuckerrohr-Wachs. Am Zuckerrohr überziehen sich der Stamm und die Blattstiele mit einer Haut von Wachs, welches insbesondere bei der violetten Varietät so reichlich stattfindet, dass es zur Anwendung vortheilhaft eingesammelt werden könnte. Avequin hat auf dieses Wachs aufmerksam gemacht und dasselbe *Cerosie* genannt.

Das abgeschabte Wachs hat einen Stich in's Violette von einem fremden Farbstoffe, welchen kalter Alkohol aus dem pulverisirten Wachse auszieht. Dann wird es in siedendem Alkohol aufgelöst, die Lösung von den Epidermis-Theilchen des Rohres siedend abfiltrirt und die Lösung im Wasserbade abdestillirt.

Das Zuckerrohr-Wachs ist ein wenig gelblich, hart, spröde und leicht zu Pulver zu zerreiben, welches dann schneeweifs

ist. Es hat seinen Erstarrungspunkt bei + 80°. Wird es in einer Quantität von 1 Pfd. geschmolzen und, nachdem es angefangen hat zu erstarren, der noch flüssige Theil abgegossen, so ist der erstarrte Theil mit Krystallnadeln bedeckt. Es brennt wie weifses Wachs oder Wallrath. Bei + 10° ist sein specif. Gewicht 0,961. Es ist so wenig löslich in kaltem Alkohol, dass, wenn man 1 Thl. Wachs in 100 Thln. siedendem Alkohol von 0,833 specif. Gewicht auflöst, die Lösung beim Erkalten so stark gelatinirt, dass das Gefäfs umgekehrt werden kann, ohne auszufliefsen. Aber es löst sich ziemlich viel in siedendem Alkohol, und es kann aus einer mäfsig gesättigten Lösung durch langsames Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen angeschossen erhalten werden. Aus einer Lösung in siedendem Aether schiefst es in Körnern an. Durch Kochen in kaustischem Kali wird es etwas schwierig verseift, aber die Producte davon sind nicht untersucht worden. Nach Lewy's Analyse besteht es aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	81,74	96	81,86
Wasserstoff . .	13,64	192	13,60
Sauerstoff . . .	4,62	4	4,54

Die Berechnung setzt hier, wie bei den vorhergehenden, 1 At. Sauerstoff in der Base und 3 At. Sauerstoff in der Säure voraus.

Wird das Zuckerrohr-Wachs mit Kalihydrat und Kalk so lange geschmolzen, bis sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, die entstandene Verbindung mit Wasser vermischt und dann mit Chlorbarium gefällt, und der gewaschene und getrocknete Niederschlag mit Alkohol ausgekocht, so erhält man ein Erdsalz von einer fetten Säure, woraus Salzsäure, nach Lewy, die Säure abscheidet, welche er *Cerosinsäure* genannt hat. Ihr Erstarrungspunkt ist + 93°,5 und sie ist so wenig löslich selbst in siedendem Alkohol und Aether, dass man daraus selbst durch Verdunsten nichts angeschossen erhalten kann. Aber wird frisch destillirtes Petroleum bei + 140° damit gesättigt, so schiefst sie daraus beim Erkalten an. Sie besteht, nach Lewy's Analyse, aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	80,11	96	80,04
Wasserstoff . .	13,35	192	13,30
Sauerstoff . .	6,34	6	6,66

Sie muss eine wasserhaltige Säure sein, aber ihre Sättigungscapacität ist nicht durch Versuche bestimmt worden.

Das Zuckerrohr-Wachs giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine gepaarte Schwefelsäure, welche mit Kalkerde ein leicht lösliches Salz bildet. Wahrscheinlich werden dabei zwei einander ähnliche Säuren, eine aus der Base und die andere aus der fetten Säure, gebildet.

Andaquie-Wachs (Cera de los Andaquies) wird von einer Art Biene gebildet, welche dem Genus Melipona (favosa?) angehört, in Bäumen nistet und ihre Waben von diesem Wachs baut. Es wird von den Indianer-Stämmen gesammelt, welche an den gröfseren Flüssen, die sich in den Orinoko- und Amazonenfluss ergiefsen, wohnen. In Amerika wird es zur Bereitung von Lichtern verbraucht, so dass selten etwas davon in Europa eingeführt wird. Es ist von Lewy untersucht worden. Es ist dem gewöhnlichen Bienenwachs ähnlich, hat 0,917 specif. Gewicht und seinen Erstarrungspunkt bei + 77°. Nach Lewy's Untersuchungen soll dieses Wachs aus 50 Thln. Palmwachs, 45 Thln. Zuckerrohr-Wachs und 5 Thln. von einem flüssigen Elain bestehen. Wird das Wachs mit 16 Thln. Alkohol gekocht, so lösen sich darin die beiden letzteren auf, während das Palmwachs gröfstentheils ungelöst zurückbleibt. Die Lösung gelatinirt beim Erkalten. Sie wird zerrührt, filtrirt, und das Durchgegangene zu neuen Auskochungen des Ungelösten angewandt, was man fortsetzt, bis die letzte Abkochung nichts mehr absetzt. — Durch Auflösen in einer geringeren Quantität siedenden Alkohols wird das Zuckerrohr-Wachs von dem Palmwachs gereinigt, welches den ersteren Lösungen gefolgt ist. Diese beiden Wachsarten fand Lewy in Betreff des Schmelzpunktes und in der procentischen Zusammensetzung der Grundstoffe vollkommen mit Palmwachs und Zuckerrohr-Wachs übereinstimmend. Aber das in der Alkohollösung, nach dem Absetzen des Zuckerrohr-Wachses, zurückbleibende Elain, wurde nicht weiter untersucht. Auch wurden keine Verseifungs-Versuche angestellt.

Wachs aus der Milch des Kuhbaums wird durch Einkochung der Milch und die dadurch verursachte Gerinnung des Pflanzeneiweifses erhalten; es scheidet sich dabei in geschmolzener Form ab und lässt sich abgiefsen. Es beträgt ungefähr die Hälfte vom Gewicht der Milch. Dieses Wachs kommt dem

Bienenwachs näher, als irgend ein anderes; es ist weifs, etwas in's Gelbe ziehend, ist bei + 40° weich und lässt sich kneten, schmilzt bei + 60°, wird von kochendem Alkohol aufgelöst, aus dem es beim Erkalten niederfällt, verwandelt sich mit kaustischen Alkalien leicht in Seife, und brennt in Form von Lichtern sehr gut. Auf dieses Wachs werde ich bei den milchähnlichen Pflanzensäften zurückkommen.

Wachs ist aufserdem in fast allen Pflanzen und Pflanzentheilen enthalten. Es überzieht häufig die Oberhaut der fleischigen Früchte, z. B. der Pflaumen, und vieler Blätter. Es kommt in den grünen Theilen der Pflanzen vor, nämlich in den Stengeln und Blättern, die, wenn man sie frisch zerstöfst und auspresst, einen grünen Saft geben, woraus sich das Grüne beim Klären absetzt, welches ein Gemenge von Wachs, Blattgrün und zuweilen Stärke ist. Aus getrockneten Pflanzentheilen wird es durch siedenden Alkohol ausgezogen, welche Lösung beim Erkalten dasselbe absetzt oder gelatinirt, aber stets erhält man es dabei mit Harz verunreinigt, welches sich in vielen Fällen mit kaltem Alkohol auswaschen lässt. Aber wenn ich hier das Wort Wachs angewandt habe, so bedeutet es nicht, dass diese Wachsarten mit Bienenwachs identisch sind, sondern es bedeutet hier eigenthümliche Arten von wachsartigem Fett. Man kann dabei leicht Wachsarten mit Talgarten verwechseln, aber sie unterscheiden sich leicht durch Erhitzen in einem an dem einen Ende verschlossenen Glasrohr, wobei ein Geruch nach Acrol den Lipyloxydgehalt der letzteren sogleich zu erkennen giebt. Aufserdem werden die Wachsarten auch an ihrer elementaren Zusammensetzung erkannt, dadurch, dass sie mehr als 78 Proc. Kohlenstoff und weniger als 8 Proc. Sauerstoff enthalten, wenigstens so weit unsere jetzigen Kenntnisse von den Wachsarten reichen.

Zur Erleichterung einer Vergleichung der Zusammensetzung zwischen den im vorhergehenden Artikel angeführten Säuren und Basen will ich hier diejenigen, welche analysirt worden sind, nach denselben Gründen, welche früher bei den organischen Säuren angewandt wurden, tabellarisch aufstellen. Ich habe dabei auch die in diesem Buche angewandten Formeln hinzugefügt.

Säuren.

C	H	O	Namen der Säuren.	Symbol.
5	6	3	Lipinsäure	L̄ip.
6	6	3	Acrolsäure	Ācr.
6	8	3	Adipinsäure (Laurent)	Ād.
7	10	3	Pimelinsäure	P̄im.
10	16	3	Brenzölsäure	pŌl.
10	16	4	Apelainsäure	Āpe.
12	22	3	Capronsäure	C̄pro.
14	18	7	Adipinsäure (Bromeis)	Ād.
14	26	2	Sitinsäure	S̄it.
14	26	3	Aboleinsäure	Ābo.
16	20	3	Capransäure	C̄pra.
18	34	3	Pelargonsäure	P̄lg.
20	38	3	Caprinsäure	C̄pri.
22	42	3	Cocosstearinsäure (St. Evre)	C̄ost.
24	46	3	Laurostearinsäure	L̄st.
27	52	3	Cocosstearinsäure (Bromeis)	C̄ost.
28	54	3	Myristearinsäure	M̄st.
30	54	3	Moringasäure	
30	58	3	Beensäure	B̄n.
31	60	3	Palmitansäure	
32	60	3	Eleinsäure	Ēle.
32	62	3	Palmstearinsäure, Cetinsäure	P̄lst, C̄et.
34	66	3	Margarinsäure, Paramargarinsäure	M̄gr, pM̄gr.
34	64	5	Ricinelaidinsäure	
34	66	4	Uebermargarinsäure	sp M̄gr.
34	70	5	Piotinsäure	P̄tn.
35	54	5?	Ricinsäure	
35	60	5?	Ricinstearinsäure	
35	64	4	Olensäure	Ūle.
35	68	3	Kockelstearinsäure	C̄clst.
36	66	3	Oelsäure, Elaidinsäure	Ūl, Ēld
36	66	5	Ricinölsäure	
36	68	4	Oleonsäure, Paraoleonsäure	Ūlo, pŪlo.
42	82	3	Behensäure	B̄hn.
44	60	5	Anacardsäure	Āna.
68	132	5	Talgsäure	S̄tr.
68	136	8	Paramargarin-Piotinsäure	pM̄gr+P̄tn.

Basen und deren Producte mit Wasser.

C	H	O	Namen	Symbol
3	4	1	Lipyloxyd	L̇p.
6	14	5	Glycerin	G̈ly.
32	66	1	Ketyloxyd	Ċt.
32	68	2	Aethal	
31	62	1	Keryloxyd	K̇r.
31	64	2	Cerain	

II. Klasse der Halide.

Die Aetherarten.

Wir kommen hier zu einer Klasse von Körpern, welche die lebende Natur so sparsam hervorbringt, dass sie darin zu seltenen Ausnahmen gehören. Sie sind also im Allgemeinen Kunstproducte.

Während wir in der vorhergehenden Klasse von Stoffen Glycerin, Aethal und Cerain als Producte der Verwandlung organischer Basen durch Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff in dem relativen Verhältnisse, worin diese Wasser bilden, und als Körper kennen gelernt haben, welche auf keinem anderen Wege als durch Zerstörung dieser Basen erhalten werden können, so findet mit der Klasse von Körpern, welche wir Aetherarten nennen, das umgekehrte Verhalten statt, dass nämlich die Körper, welche den eben angeführten entsprechen, auch auf andere Weise, als durch Verwandlung der Basen, hervorgebracht werden, dass sie in bedeutender Quantität erhalten werden können, und dass sie gerade durch Einwirkung von starken Säuren auf jene Körper zur Hervorbringung der ätherartigen Halide dienen. Ohne diesen Umstand würde diese Klasse von Haliden gewiss noch ganz unbekannt sein.

Die Körper, woraus die ätherartigen Halide gebildet werden, sind: *Weinalkohol, Holzalkohol, Amylalkohol* (Kartoffelöl) und *Oenylalkohol* (Aceton). Wahrscheinlich giebt es noch viele andere, die wir aber als solche noch nicht erkannt haben, z. B. unter den durch Gährung hervorgebrachten flüchtigen Oelen, welche Fermentolea genannt worden sind.

Gewiss würde es zu einer guten Ordnung im Vortrage gehören, den Körper, woraus ein organisches basisches Oxyd hervorgebracht wird, zunächst ausführlich zu beschreiben, ehe die daraus gebildete Base und die Verbindungen derselben abgehandelt werden. Dies würde sich aber nicht ausführen lassen, ohne den Leser auf lange Abwege von dem eigentlichen Hauptzweck zu führen; er würde diesen aus den Augen verlieren und halb fremd damit bleiben, ehe man darauf zurückkommen könnte. So sind in diesem Lehrbuche an vielen Orten Alkohol, Aether und Aceton als Lösungsmittel angeführt

worden, ohne dass sich bis jetzt eine Gelegenheit gefunden hätte, von ihnen einen anderen Begriff zu geben, als dass sie flüssige Körper sind, welche als Lösungsmittel angewandt werden. Im Allgemeinen muss dergleichen häufig in einem Lehrbuche der Chemie vorkommen, weil die meisten Materialien, welche zu einer chemischen Bereitung angewandt werden, vorher nicht abgehandelt worden sein können. In solchen Fällen ist kein anderer Answeg möglich, als dass man nach einer kurzen Notiz über ein solches rohes Material in Rücksicht auf eine genauere Kenntniss desselben auf den Ort im Buche hinweist, wo die ausführlichere Beschreibung in ihrer Ordnung folgt. Dies muss ich auch hier in Betreff der Materialien zur Bereitung dieser Klasse von Haliden thun.

Sie zerfällt in fünf Aetherarten: 1. Aethyl und Aethyloxyd-Verbindungen; 2 Elayl-Verbindungen; 3. Methyl und Methyloxyd-Verbindungen; 4. Amyl und Amyloxyd-Verbindungen; 5. Oenyl und Oenyloxyd-Verbindungen.

1. Aethyl und dessen Verbindungen.

Das Material zur Bildung derselben ist Weinalkohol, gewöhnlich nur Alkohol genannt, eine allgemein bekannte flüchtige Flüssigkeit, welche im wasserfreien Zustande aus $C^4H^{12}O^2$ (oder vielleicht auch nur aus der halben Anzahl von Atomen der Grundstoffe) besteht, und welche sich mit grofser Begierde mit Wasser vereinigt. Wenn sie kein Wasser enthält, so nennt man sie *wasserfreien* oder *absoluten* Alhohol. Mit gewissen Quantitäten von Wasser verbunden wird sie immer noch Alkohol genannt, von welchem umsichtige Chemiker bei der Beschreibung ihrer Versuche die Gröfse des Wassergehaltes angeben, entweder dadurch, dass sie die Volum-Procente bezeichnen, welche die angewandte Flüssigkeit an wasserfreiem Alkohol enthält, z. B. 90procentigen, 85procentigen u. s. w. Alkohol, oder dadurch, dass sie das specifische Gewicht bei + 15° davon angeben, wonach sich der Alkoholgehalt durch die für diesen Zweck entworfenen Tabellen, die bei der besonderen Beschreibung des Alkohols mitgetheilt werden sollen, leicht finden lässt. Wenn ein solcher mit Wasser vermischter Alkohol nur ⅔ von seinem Volum an wasserfreiem Alkohol enthält, so wird er

Weingeist genannt, und enthält er nur die Hälfte seines Volums davon, so nennt man ihn Branntwein. Die ausführliche Beschreibung des Alkohols wird in diesem Werke bei dem Artikel Weingährung, wovon er ein Product ist, vorkommen.

Wird der Alkohol von einer gewissen Stärke, z. B. von 83 bis 85 Proc. Alkoholgehalt und darüber, der Einwirkung von concentrirten Säuren ausgesetzt, so zersetzt er sich auf eine solche Weise, dass von $C^4H^{12}O^2$ 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff austreten, welche 1 At. Wasser bilden, während $C^4H^{10}O$ übrig bleibt, was sich in Gestalt eines basischen Körpers, der *Aethyloxyd* genannt worden ist, mit der Säure vereinigt. Ist die angewandte Säure eine Wasserstoffsäure, so vereinigt sich der Wasserstoff in der Säure mit dem Sauerstoff in dem Oxyd, und C^4H^{10}, was wir als ein zusammengesetztes Radical betrachten und *Aethyl* nennen, vereinigt sich mit dem Salzbilder. Die ersteren Verbindungen entsprechen den Sauerstoffsalzen, die letzteren den Haloidsalzen.

Das auf diese Weise entstandene Aethyloxyd hat zwei verschiedene isomerische Zustände, von denen der eine den basischen Körper ausmacht, welcher sich, gleichwie alle Basen in den Haliden, nicht isolirt darstellen lässt, sondern sogleich, wenn er durch eine stärkere Basis von der Säure abgeschieden oder durch Einwirkung von einer Sauerstoffbasis auf eine Aethyl-Haloidverbindung gebildet wird, die Bestandtheile von 1 At. Wasser aufnimmt und sich damit wieder in Alkohol verwandelt. Der zweite isomerische Zustand entsteht, wenn das Aethyloxyd in einer gewissen höheren Temperatur gebildet wird, oder wenn man es aus seiner Verbindung mit einer Säure, ohne den Einfluss einer stärkeren Basis, abscheidet, wobei es dann seine Zusammensetzung vollkommen behält, aber in einen neutralen, flüchtigen, flüssigen Körper übergegangen ist, der sich nicht mehr mit Säuren vereinigen lässt, und welcher Wasser auflösen oder darin aufgelöst werden kann, ohne sich dadurch wieder in Alkohol zu verwandeln. In diesem Zustande wird er *Aether* genannt, und er ist der Körper, welcher im Vorhergehenden häufig als Lösungsmittel angeführt wurde.

Die Theilung des Alkohols in 1 At. Wasser und in 1 At. Aethyloxyd oder 1 At. von dem eben angeführten Aether kann nicht blofs durch eine starke Vereinigungskraft zum Wasser be-

wirkt werden. Geschmolzenes Chlorcalcium, geschmolzenes Kalihydrat und wasserfreie Baryterde vermögen nicht dem Alkohol dieses Wasseratom zu entziehen und ihn in Aethyloxyd oder in Aether zu verwandeln. Die Einwirkung muss durch einen elektronegativen Körper, wie Säuren, oder durch elektronegative Chloride, z. B. Antimonchlorid, geschehen. Zinkchlorid übt dieselbe Wirkung aus; aber erst dadurch, das basisches Chlorzink und freie Salzsäure gebildet werden. Diese Verwandlung beruht auf einem katalytischen Einflusse des elektronegativen Körpers, und er kann auf eine solche Weise stattfinden, dass die Säure keine Verbindung eingeht, und dass sowohl der Aether, als auch das zugleich gebildete Wasser gleichzeitig davon abdestilliren.

Die Ansichten über dieses Verhalten sind jedoch getheilt gewesen und sind es auch jetzt noch. Ich will hier eine Darstellung davon geben, wie sich unsere Kenntnisse entwickelt haben, so dass sich Jeder nach den Thatsachen, welche angeführt werden sollen, sein Urtheil bilden kann.

Valerius Cordus gab im Jahre 1540 die erste Vorschrift zur Bereitung des Aethers, den er Oleum vini dulce nannte. Frobenius änderte 1730 diesen Namen in *Aether* um, daher ihn die Chemiker nachher eine Zeit lang *Aether Frobenii* nannten. Später schlug man den Namen Naphta vor, was eigentlich der Name einer anderen, im Mineralreiche vorkommenden Flüssigkeit ist, und der niemals allgemeineren Eingang fand.

Die Theorie der Bildung des Aethers ist der Gegenstand der Untersuchungen ausgezeichneter Chemiker gewesen. Fourcroy und Vauquelin glaubten, dass die Bildung des Aethers, weil er nur durch höchst concentrirte Säuren und starken Alkohol hervorgebracht wird, darauf beruhe, dass durch die praedisponirende Verwandtschaft der Säuren zum Wasser sich Wasserstoff und Sauerstoff im Alkohol zu Wasser vereinigten und der Aether dann das Hauptproduct von den noch übrig bleibenden Bestandtheilen des Alkohols werde. Da man aber bei der älteren Bereitungsmethode des Aethers die Schwefelsäure von darin aufgelösten, durch Wasser fällbaren Körpern geschwärzt bekam, so hielt man auch diese ohne Unterscheidung als zum Aether-Bildungsprocess gehörend, wodurch derselbe verwickelter erschien, als er es wirklich ist. Gay-Lus-

sac analysirte den Aether und Alkohol und verglich ihre Zusammensetzung, wobei er zeigte, dass, wenn der Sauerstoff, welcher in beiden enthalten ist, mit Wasserstoff zu Wasser verbunden wäre, C^4H^8 von beiden übrig bleiben würde, was als 4 At. CH^2 oder als ölbildendes Gas angesehen werden könne. Werden die specifischen Gewichte derselben in Gasform verglichen, so stimmen sie mit der Annahme überein, dass der Aether aus 4 Vol. CH^2 und 2 Vol. Wassergas, und der Alkohol aus gleichen Volumen von beiden besteht. Daraus folgte dann, dass, wenn man von dem Alkohol die Hälfte von dem Wasser wegnimmt, Aether oder Aethyloxyd, und, wenn alles Wasser weggenommen wird, $4CH^2$ übrig bleibt. Alles dieses findet statt, wie wir sehen werden, bei der Behandlung des Alkohols mit Schwefelsäure, wenn diese in ungleicher Menge zugesetzt wird, und dabei braucht nichts Anderes gebildet zu werden und wird auch nicht gebildet, wenn der Versuch mit gehöriger Sorgfalt ausgeführt wird, so dass also die braune oder geschwärzte Schwefelsäure im Rückstande nach der Destillation nichts Anderes als ein zufälliges aber gleichzeitiges Nebenproduct ist, welches der Aetherbildung nicht wesentlich angehört.

Hierdurch bildete sich dann die Ansicht aus, welche vor allen Anderen Dumas zu vertheidigen suchte, dass Aether und Alkohol die Hydrate von C^4H^8 seien, der erstere mit 1 At. und der letztere mit 2 At. Wasser. Aber nachdem es sich herausgestellt hatte, dass der Aether mit mehr Grund als das Oxyd von einem Radical = C^4H^{10} angesehen werden müsse, nahmen Dumas, Liebig u. m. A. an, dass der Alkohol das Hydrat von diesem Oxyd sei, eine Meinung, welche von ihnen noch festgehalten wird. Diese Ansicht kann jedoch nicht richtig sein, da die Körper, welche die gröfste Vereinigungskraft zu Wasser haben, z. B. wasserfreie Baryterde oder selbst wasserfreies Kali, kein Wasser aus dem Alkohol wegnehmen und diesen in Aethyloxyd oder Aether verwandeln können. Es ist daraus klar, dass diese Ansicht unrichtig ist, und vergleichen wie sie mit der Analogie von Glycerin, Aethal und Cerain, aus denen es nicht glückt, das Wasser wegzunehmen, welches bei ihrer Bildung in ihre Zusammensetzung eingetreten ist, so zeigt es sich deutlich, dass der Alkohol nicht Aethyloxydhydrat ist, sondern ein ganz eigenthümlicher Körper.

Dabit hatte entdeckt, dass die von der Aetherbereitung, durch Destillation eines Gemenges von gleichen Theilen Schwefelsäure und Alkohol von 0,830 specif. Gewicht, in der Retorte zurückbleibende Masse eine Säure enthielt, die keine Schwefelsäure war, die jedoch, wie er glaubte, Schwefel als Radical zu enthalten und eine niedrigere Oxydationsstufe als die gewöhnliche Schwefelsäure zu sein schien. Sertürner glaubte in diesem Rückstand nicht weniger als drei neue Säuren gefunden zu haben, die er Oinothionsäuren (von ὄινου, Wein, und θείον, Schwefel) nannte. Nach der Entdeckung der Dithionsäure wurde Dabit's neue Säure durch Vogel und durch Gay-Lussac von Neuem untersucht, die aus ihren Versuchen folgerten, dass sie Dithionsäure sei, aber chemisch verbunden mit einem aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten, brennbaren Körper, der, bei der Sättigung der Säure mit Salzbasen zu neutralen Salzen, von ersterer nicht abgeschieden würde.

Hennel, welcher in der Bildung dieser Säure den Schlüssel zu einer Theorie der Entstehung des Aethers zu finden glaubte, untersuchte sie noch genauer und erwies durch unumstöfsliche Beweise, dass die darin enthaltene Säure nicht Dithionsäure, sondern Schwefelsäure sei, verbunden mit Wasser und einem Körper von derselben procentischen Zusammensetzung wie das ölbildende Gas, und dass derselbe und das Wasser, unter gewissen Umständen, mit einander verbunden, bald als Aether, bald als Alkohol ausgetrieben werden könnten, wobei die davon abgeschiedene Säure nicht Dithionsäure, sondern durch Barytsalze vollständig ausfällbare Schwefelsäure war. Daraus zog Hennel den Schluss, dass die Bildung des Aethers auf der Verwandtschaft der Schwefelsäure zu diesem Körper und zugleich auf der Bildung der neuen Säure beruhe, die den Namen Weinschwefelsäure bekam, und die, bei Einwirkung einer höheren Temperatur, wieder den Kohlenwasserstoff fahren lasse, der nun, in Verbindung mit dem Wasser der Säure, Aether erzeugte, während die Säure aus der übrigen Flüssigkeit neues Wasser aufnähme. Nach Hennel's Ansicht entstand, durch wechselseitige Einwirkung zwischen concentrirter Schwefelsäure und Alkohol, auf der einen Seite die neue Säure, und auf der anderen eine wasserhaltigere Schwefelsäure. Die Schwefelsäure theilte sich in zwei Antheile, von denen die

Zusammensetzung des einen durch $C^4H^8\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, und die des anderen durch $\dot{\bar{H}}^3\dddot{S}$ ausgedrückt werden konnte. Serullas bestätigte durch neue Versuche, dass die Weinschwefelsäure keine Dithionsäure enthält.

Unterdessen hatte man beobachtet, dass die nach der Abdestillirung des Aethers in der Retorte zurückbleibende Säure von Neuem Aether giebt, wenn sie mit neuem Alkohol vermischt wird, und dass sich dies mehrere Male wiederholen lässt, ohne dass dadurch das Vermögen der Säure, den Alkohol in Aether zu verwandeln, erschöpft wird. Diese Erfahrung veranlasste Boullay d. Ae., in die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Säure einen feinen Strahl Alkohols zu leiten und während dessen die Säure bei derselben Temperatur, die sie am Ende der Operation hatte, zu erhalten; da ergab es sich, dass die Säure so lange Alkohol in Aether verwandelte, als ersterer bei dieser Temperatur zufliefsen gelassen wurde. Diese Methode ist nachher allgemein bei der Aetherbereitung im Grofsen angenommen worden. Geiger fand, bei Prüfung von Boullay's Methode, dass der Alkohol nahe so viel Aether gab, als nach der Rechnung erhalten werden müsste, dass aber, zugleich mit dem Aether, das bei dessen Entstehung sich bildende Wasser mit überdestillirte, und dass die zurückbleibende Schwefelsäure, wiewohl gelblich gefärbt, wenig oder keine Weinschwefelsäure enthielt. Diese Thatsache stimmte nicht mit Hennel's Theorie überein, denn es konnte hier die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu einem Wasser, welches sie nicht mehr behielt, nicht als mitwirkend angenommen werden. In einer ausführlichen und wohl angestellten Untersuchung über die Bildung des Aethers bestätigte Liebig die von Geiger erhaltenen Resultate, und suchte diese mit Hennel's Theorie durch folgende Schlüsse auszugleichen: Indem der Alkohol in die erhitzte Schwefelsäure fällt, sinkt in der Berührungsfläche die Temperatur unter + 124°, wobei sich die Bestandtheile des Alkohols so theilen, dass Weinschwefelsäure und eine wasserhaltigere Schwefelsäure entstehen. Da sich aber die, momentan so abgekühlte Portion mit der übrigen Schwefelsäure vermischt, deren Temperatur höher als + 124° ist, über welcher hinaus die Weinschwefelsäure nicht bestehen kann, so zerfällt dieselbe in Aether, der abdunstet, und die vorher damit verbunden gewesene Schwefelsäure

nimmt aus der übrigen mit 3 At. Wasser verbundenen Schwefelsäure 1 At. Wasser auf. Es blieb jedoch zu erklären übrig, wie auch das Wasser mit dem Aether weggehen konnte, da die Aetherbildung gerade auf der Verwandtschaft der Säure zu diesem Wasser beruhte. Diese Schwierigkeit suchte Liebig durch die Annahme hinwegzuräumen, dass das Wasser, zufolge seiner Tension, in dem Aethergase abdunste, gleichwie bei der Destillation der flüchtigen Oele mit Wasser das Oel, dessen Siedpunkt sehr hoch ist, in dem Wassergase abdunstet. Diese Erklärung ist bis zu einem gewissen Grade richtig; sie kann nachweisen, warum eine gewisse geringere Menge Wassers, ungeachtet der Affinität der Säure, im Aethergase abdunsten kann; aber wenn die Operation richtig geht, folgt alles Wasser in Gasform mit dem Aether, und die Säure behält, nachdem sie einen gewissen Wassergehalt erlangt hat, nichts weiter davon zurück. Es ist nicht denkbar, dass von diesem Augenblick an die Säure noch durch eine Verwandtschaft zum Wasser wirke, und gleichwohl fährt die Aetherbildung unaufhörlich fort, so lange noch bei dieser Temperatur Alkohol in die Säure geleitet wird. Hierbei dürfte noch besonders zu erinnern sein, dass, wenn der Alkohol nichts anderes als das Hydrat des Aethers wäre, diese Trennungsweise von Aether und Wasser ganz unbegreiflich sein würde.

Gleichzeitig mit Liebig wurde die Aetherbilduug von Mitscherlich untersucht. Seine Versuche, indem sie das zuletzt angeführte Verhalten, dass alles bei der Bildung des Aethers aus Alkohol entstehende Wasser mit dem Aether übergeht, aufser allen Zweifel setzen, zeigten, dass dabei keine Verwandtschaft zum Wasser in Frage kommen könne, und dass also hier dieselbe Kraft, wie bei der Umwandlung der Stärke in Traubenzucker, mit einem Wort die katalytische Kraft wirksam sein müsse; und er erregte dadurch eine allgemeine Aufmerksamkeit auf die Wirkungen dieser Kraft in der organischen Natur, in welcher sie vor ihm nicht als mitwirkend angenommen wurde, wenn ich die von mir aufgestellte Vermuthung ansnehme, dass vielleicht die Wirkung des Ferments bei der Erzeugung von Alkohol und Kohlensäure aus Zucker von dieser Natur sei. Liebig hat zwar später zu zeigen gesucht, dass die Aetherbildung dieser Kraft nicht zuzuschreiben sei, und führt zur Stütze dieser Meinung folgenden Versuch an:

Werden 100 Thle. concentrirte Schwefelsäure, 40 Thle. Alkohol und 40 Thle. Wasser in einem luftdicht verschliefsbaren Glasgefäfse vermischt, und das Gefäfs hernach verschlossen mehrere Stunden lang einer Temperatur von + 140°, als derjenigen, wobei die Aetherbildung am raschesten stattfindet, ausgesetzt, so finde man nach dem Erkalten bei dem Oeffnen nicht einmal so viel Aether gebildet, dass er durch den Geruch wahrzunehmen sei. Dieser Versuch beweist indessen nichts weiter, als dass wenn unter erhöhtem Druck der Aether nicht abweichen kann, derselbe mit der Schwefelsäure zu Weinschwefelsäure verbunden bleibt, bis die Temperatur so hoch wird, dass zwischen den Bestandtheilen des Aethers und der Schwefelsäure eine Reaction eintritt. Die katalytische Kraft schliefst nicht die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu dem gebildeten Aether aus, aber sie erklärt, wie der Aether bei einer Temperatur gebildet werden kann, bei der diese Verwandtschaft unter gewöhnlichem Druck nicht stattfindet. Den Umstand, dass der Alkohol nicht durch starke Salzbasen in Wasser und Aether zerlegt wird, erklärt Liebig daraus, dass es nicht sowohl die Verwandtschaft der Säure zum Wasser, als vielmehr die zum Aether sei, auf welcher die Ursache der Theilung beruhe; allein auch dieser Einwurf ist nicht gültig, denn Borfluorwasserstoffsäure giebt, wie wir sehen werden, bei der Destillation mit Alkohol Aether, ohne etwas der Weinschwefelsäure Analoges zu bilden. Chlorwasserstoffsäure, welche zum Aether keine Verwandtschaft hat und sich nicht damit verbindet, erzeugt ihn dennoch, wenn eine schwächere Säure, die für sich selbst nicht die katalytische Kraft hat, zu Alkohol und Salzsäure gemischt wird, wobei sich diese schwächere Säure mit dem Aethyloxyd vereinigt. Dieser Umstand legt dar, dass die Operation zwei Momente hat, wovon der eine die Theilung des Alkohols in Aethyloxyd und Wasser ist und der zweite die Bindung des Aethyloxyds von einer Säure. Der erstere wird durch Salzsäure und der letztere durch die schwächere Sauerstoffsäure hervorgebracht. Viele Säuren organischen Ursprungs sind zu schwach, um den ersteren, d. h. die Theilung des Alkohols in Aethyloxyd und in Wasser hervorzubringen, weshalb man sie zu ihrer Vereinigung mit dem Aethyloxyd in Alkohol auflöst und Salzsäuregas hineinleitet oder concentrirte Schwefelsäure hinzusetzt. Das neu gebildete Aethyl-

oxyd vereinigt sich leichter mit einer vorhandenen Sauerstoff-säure, als es von der Salzsäure zu der Verbindung von Aethyl mit Chlor reducirt wird, und die Schwefelsäure hat, wie wir erfahren werden, ausnahmsweise ein sehr geringes Vereinigungsstreben zu dem Aethyloxyd, so dass sie dieses bei einer gewissen Temperatur leicht verliert, worauf sich die Bereitung des Aethers gründet. Sehr concentrirte Borfluorwasserstoff-säure und Ueberchlorsäure bringen bei der Destillation ebenfalls Aether hervor, ohne dass sie in der Retorte eine Verbindung von der Säure mit Aethyloxyd zurücklassen.

Festes Chlorantimon und Chlorzink bringen, wenn man sie in Alkohol auflöst und die Lösung destillirt, ebenfalls Aether hervor. Mit Chlorzink ist das Verhalten von Masson und von Mitscherlich genauer studirt worden. Masson fand, dass, so lange sich der Siedepunkt der Lösung nicht über + 130° erhöht hat, sie nur durch Abdestillirung von Alkohol concentrirt wird; darüber hinaus fängt Aether an, sich dem überdestillirenden Alkohol einzumischen. Bei + 140° geht kein Alkohol mehr über, und man erhält nun Aether, gemengt mit Salzsäure und mit Wasser. Bei + 160° wird auch der Aether katalysirt und von $C^4 H^{10} O$ in 1 At. Wasser und in 1 At. von einem flüchtigen, ölähnlichen Körper verwandelt, welcher $= C^4 H^8$ ist und dann überdestillirt, begleitet von Wasser und Salzsäure. Es ist also klar, dass es hier nicht die Vereinigungskraft des Chlorzinks zum Wasser ist, welche den Alkohol in Aether verwandelt, sondern dass sich Zinkoxyd bildet, welches mit dem Chlorzink in Verbindung tritt, und freie Salzsäure, welche die Katalyse bewirkt, und durch die höhere Temperatur, worin dieses stattfindet, wird der neutrale Aether hervorgebracht, aber nicht das basische Aethyloxyd, welches die Salzsäure zersetzt und Chloräthyl hervorgebracht haben würde. Dasselbe geschieht noch leichter mit Antimonchlorid, dessen Neigung basisches Antimonchlorid und freie Salzsäure zu bilden so ausgezeichnet ist. Mitscherlich's Versuche zeigen, dass, wenn man zu der Operation völlig wasserfreies Chlorzink und wasserfreien Alkohol anwendet, so dass also die völlige Abwesenheit von fertig gebildetem Wasser nicht die Bildung von Zinkoxyd, d. h. von basischem Chlorzink und freier Salzsäure gestattet, die Katalyse nicht eher stattfindet, als bis die Lösung durch die Destillation so concentrirt geworden, dass

ihr Siedepunkt auf + 200° gestiegen ist. Aber dann fängt die gleichzeitige Bildung von basischem Chlorzink, Salzsäure und Aether an, und diese Verwandlung geschieht rasch bei + 220°, aber darüber hinaus kommt die sauerstofffreie ölähnliche Verbindung. Diese Versuche legen auf das Klarste dar, dass es nicht die Vereinigungskraft des Chlorzinks zu Wasser ist, welche den Alkohol in Wasser und in Aether theilt, weil, wenn alles Wasser ausgeschlossen ist und die Kraft am gröfsten sein muss, die Theilung nicht eher anfängt, als bis die Temperatur um 60° die übersteigt, worin sie vor sich geht, wenn wenig Wasser vorhanden ist, auf dessen Kosten die Theilung des Chlorzinks in basisches Chlorzink und Salzsäure stattfinden kann. Daraus folgt also, dass diese Theilung erst stattgefunden haben muss, und dass die Katalyse von der Salzsäure ausgeht.

Den Säuren organischen Ursprungs mangelt im Allgemeinen eine hinreichende katalytische Kraft, um Aethyloxydverbindungen mit Alkohol hervorzubringen in den Wärmegraden, welche ihre Lösungen in Alkohol annehmen können. Destillirt man sie, so geht Alkohol über, während die Säure zurückbleibt. Aber Gaultier de Claubry hat gezeigt, dass wenn die Säure in einer Temperatur von + 140° bis + 150° erhitzt erhalten und wasserfreier Alkohol langsam darauf getropft wird, so dass die dadurch bewirkte Abkühlung von dem umgebenden Bade gehörig ersetzt werden kann, so destillirt davon ein Gemenge von Alkohol mit der Aethyloxydverbindung der Säure und einer entsprechenden Portion neugebildeten Wassers ab. Es ist noch nicht versucht worden, wasserfreien Alkohol in Dampfform durch ein mit der Säure gefülltes und in dieser Temperatur erhaltenes Rohr zu treiben, was doch ein zweckmäfsiges Verfahren zu sein scheint, um diese Operation auszuführen. Im Folgenden werde ich jedoch Beispiele von einigen, selbst schwachen organischen Säuren anführen, welche ohne die Beihülfe einer Mineralsäure oder einer über den Siedepunkt des Alkohols erhöhten Temperatur damit eine Aethyloxydverbindung hervorbringen, was aber von der gröfseren Leichtigkeit herrühren kann, womit eine solche Säure das darin vorhandene basische Wasser auswechselt, welches in die Aethyloxydverbindungen nicht eintritt.

Aethyloxyd und Aether.

Ich habe schon oben angeführt, dass dieser Körper zwei isomerische Modificationen hat, von denen die eine, welche das basische Oxyd in den zusammengesetzten Aetherarten ausmacht, nicht in isolirter Gestalt dargestellt werden kann, sondern sich, gleichwie das Lipyloxyd in Glycerin und das Ketyloxyd in Aethal verwandelt werden, sogleich beim Freiwerden in Alkohol verwandelt. Dieselbe Schwierigkeit, womit Lipyloxyd und Ketyloxyd die Säuren beim Behandeln mit stärkeren Basen verlieren, zeigt sich auch bei der Behandlung der Aethyloxydverbindungen mit Alkali, so dass meistens eine anhaltende Einwirkung oder Anwendung von Siedhitze erforderlich wird. Die Säure vereinigt sich mit dem Alkali, während Alkohol in der Lösung gebildet wird, der dann beim Sieden davon abdestillirt. Bei dieser Zersetzung bildet sich niemals die indifferente Modification oder das, was wir Aether nennen.

Man betrachtete diese beiden Modificationen lange Zeit als identisch und sehr viele Chemiker thun dies auch jetzt noch. Couërbe sprach 1838 die Ansicht aus, dass sie isomerische Modificationen seien, und er stellte sich die basische als das Oxyd vom Aethyl $= C^4H^{10} + O$, und die neutrale als das Hydrat vom Weinöl $= C^4H^8 + \dot{H}$ vor. Mitscherlich trat dann der Ansicht bei, dass sie nicht identisch, aber isomerisch seien, und diese Ansicht wird aufserdem von Allem, was wir über die neutrale Modification erfahren haben, bestätigt.

Da das eigentliche basische Aethyloxyd im isolirten Zustande unbekannt ist, so habe ich darüber nichts Anderes anzuführen, als was seine Verbindungen betrifft, so dass hier nur sein neutraler Repräsentant, der Aether, beschrieben werden kann.

Aether (Schwefeläther, indifferentes Aethyloxyd). Derselbe wurde lange Zeit in der Pharmacie durch Destillation eines Gemisches von Schwefelsäure und Alkohol bereitet; da man diese Bereitungsmethode noch in den meisten Parmacopöen aufgenommen findet, so will ich sie hier beschreiben, wiewohl sie immer mehr von dem von Boullay erfundenen Verfahren verdrängt wird.

Man vermischt gleiche Theile Alkohol von 0,830 specif.

Gewichts bei + 20° und Schwefelsäure von 1,85 specif. Gewicht auf die Weise mit einander, dass man den Alkohol zuerst in eine tubulirte und hinlänglich geräumige Retorte giefst, und ihn dann so in Bewegung setzt, dass er sich um eine, dadurch in der Mitte entstehende, trichterförmige Vertiefung schwingt, in die man, unter beständigem Fortsetzen dieser Bewegung, die Säure in einem sehr dünnen Strahl einfliefsen lässt. Die Mischung erhitzt sich dabei bis zu + 70° und darüber; man fügt nun sogleich eine geräumige Vorlage an, legt die Retorte in eine erwärmte Sandkapelle und befördert die Destillation durch gelinde Erwärmung. Die Aetherbildung geht erst bei einer gewissen Temperatur vor sich. Lässt man das Gemisch erkalten, um es erst nachher in der Sandkapelle langsam zu erhitzen, so destillirt während dessen sehr viel Alkohol unverändert ab, ehe die Temperatur eintrifft, wobei die Aetherbildung beginnt. — Die Vorlage muss hierbei geräumig und künstlich abgekühlt sein. Am besten ist es, wenn die Vorlage eine röhrenförmige, nach unten gewandte Tubulatur hat, welche durch einen Kork geht und luftdicht in eine Flasche befestigt werden kann. In dieser sammelt sich das Destillat an und sie kann nach Belieben gewechselt werden. Es ist nur wenig Hitze nöthig, die Feuerung muss vorsichtig geschehen und das Kochen schwach und gleichförmig unterhalten werden. Der in dem Retortenhalse und der Vorlage sich condensirende Aether bildet eigenthümliche Streifen, und sobald diese nicht mehr erscheinen, wird das Feuer weggenommen; denn aller Aether, der von dieser Portion Alkohol erhalten werden konnte, ist nun übergegangen. Wird die Operation noch weiter fortgesetzt, so fängt der Apparat bald sich mit einem weifsen Rauch zu erfüllen an, der nach schwefliger Säure reicht, und es erscheinen neue Streifen, die aber nun mehr aus einzelnen Oeltropfen bestehen, die übergehen und eine besondere Schicht unter dem angesammelten Aether bilden. Dies ist Weinöl (wovon nachher ausführlicher), welches sich aus der Weinschwefelsäure, die sich nun zu zersetzen anfängt, abscheidet, und die Bildung dieses Oels hat man bei der Aetherbereitung mit aller Sorgfalt zu vermeiden.

Die Theorie dieser Operation ist folgende: Wird Schwefelsäure mit Alkohol vermischt, so bildet sich auf der einen Seite eine wasserhaltigere Schwefelsäure, und auf der anderen Wein-

schwefelsäure. Kommt das Gemisch zum Sieden, so entsteht zuerst Aether durch den katalytischen Einfluss der Säure auf einen Antheil Alkohol. Nachdem dieser Aether übergegangen ist, erhöht sich die Temperatur des Gemisches zu einem neuen Siedepunkt, wobei die aus Aether und Schwefelsäure bestehende Weinschwefelsäure den Aether entweichen zu lassen anfängt, welcher, bei dieser Temperatur der fortdauernden katalytischen Wirkung der Schwefelsäure ausgesetzt, partiel in Weinöl und Wasser zerlegt wird, die zusammen mit dem Aether übergehen; allein dabei kommen auch Wahlverwandtschaften mit in's Spiel, ein Theil dieses Weinöls verliert eine Portion seines Wasserstoffs, der sich, unter Erzeugung von schwefliger Säure, auf Kosten der Schwefelsäure oxydirt, und zugleich bildet sich in der Säure ein schwarzer, nicht flüchtiger Körper, der von der Säure aufgelöst erhalten wird und nach beendigter Operation durch Wasser ausgefällt werden kann.

Die Methode, welche nun allgemeiner angewandt zu werden anfängt, besteht darin, dass man den Alkohol in einem feinen Strahl in die bis zur Temperatur der Aetherbildung erhitzte Säure fliefsen lässt. Würde die Säure ein specifisches Gewicht von 1,85 haben, so würde auf diese Weise die Einwirkung zu heftig und der Aether in ölbildendes Gas verwandelt werden. Die Säure muss daher vorher mit Wasser bis zu einem specifischen Gewicht von ungefähr 1,78 verdünnt werden. Da man aber diese Verdünnung vortheilhafter durch Alkohol zu bewirken glaubt, so vermischt man 3 Thle. Säure mit 2 Thln. Alkohol von 0,83, destillirt zuerst einen Theil des dadurch gebildeten Aethers ab, und lässt dann den Alkohol durch den Tubulus der Retorte vermittelst eines Glasrohrs einfliefsen, welches mit einem dichten Kork in den ersteren eingesetzt ist und sich mit einer feinen Mündung ungefähr einen Zoll vom Boden endigt, so dass es also tief unter die Oberfläche der Flüssigkeit reicht. Den Alkohol lässt man aus einer Flasche hineinfliefsen, welche auf einer eignen Vorrichtung steht, und welche an dem Boden einen Hahn hat, mit welchem das oberhalb des Tubulus im Winkel gebogene Rohr durch eine Kautschuckröhre dicht verbunden ist. Durch ungleiches Oeffnen des Hahns wird das Zufliefsen des Alkohols regulirt. Die Destillationsproducte werden am besten durch einen Kühlapparat von reinem Zinn geleitet und in einer gläsernen Flasche

aufgefangen. Wenn diese Operation im grofsen Maafsstabe und fabrikmäfsig geschieht, so erhitzt man das Gemisch von Alkohol und Säure in einem grofsen Gefäfse von Blei in einem Chlorcalciumbade. Die Oeffnung des Bleigefäfses ist mit einem Deckel luftdicht verschlossen, durch welchen zwei Röhren gehen, von denen die eine den Alkohol in die Säure führt und die andere die Dämpfe in eine Kühlgeräthschaft, welche das Destillat condensirt. Man richtet dies gerne so ein, dass diese Röhren durch eine Wand bis in das daran stofsende Zimmer reichen, worin sich das Gefäfs mit Alkohol zum Zuleiten und die Kühlgeräthschaft, welche das Destillat condensirt, befinden, wodurch Feuersgefahr bei diesen so leicht entzündlichen Stoffen sicherer vermieden wird.

Man bekommt bei diesem Verfahren weder schweflige Säure noch Weinöl; die Flüssigkeit in der Retorte bleibt klar und nimmt eine gelbbraune Farbe an. Der Rückstand in der Retorte giebt Aether, so lange man Alkohol zufliefsen lässt. Er enthält keine Weinschwefelsäure. Diese bildet sich indessen anfangs bei der Vermischung des Alkohols mit der Säure, allein der Aether wird bald daraus durch das Wasser ausgetrieben, welches durch Umwandlung des nachher einströmenden Alkohols in Aether gebildet und von der Säure zurückgehalten wird, bis sie einen gewissen Grad von Verdünnung erreicht hat, bei dem sie sich unter Fortsetzung der Operation nachher unverändert erhält.

Der Verlauf der Aether-Erzeugung bei der zuletzt beschriebenen Verfahrungsweise ist von Mitscherlich mit so grofser Genauigkeit und auf eine so lehrreiche Art studirt worden, dass ich hier noch die Resultate seiner Versuche anführen will. — In ein tubulirtes Destillationsgefäfs giefst er 50 Thle. wasserfreien Alkohol, und vermischt diese hierauf mit 100 Thln. einer Schwefelsäure, die durch Vermischung von 5 Thln. concentrirter Säure mit 1 Thl. Wasser erhalten wird, die also ein wenig mehr als 2 At. Wasser auf 1 At. Schwefelsäure enthält. Durch den Tubulus geht ein Glasrohr, welches mit einer zur Seite stehenden Flasche, worin sich wasserfreier Alkohol befindet, in Verbindung steht, welchen ersteren man mittelst eines Hahns beliebig zufliefsen lassen kann. Dieses Rohr reicht nicht ganz auf den Boden des Destillationsgefäfses. Eine zweite Oeffnung für die Einsenkung eines Thermometers macht den

Versuch lehrreicher. Das Gemisch wird nun erhitzt und die Temperatur allmälig bis + 140° steigen gelassen; nun bemerkt man, wie hoch die Flüssigkeit steht, und lässt Alkohol in einem dünnen Strahl zufliefsen. Das Feuer wird so unterhalten, dass die Flüssigkeit nicht zu kochen aufhört, und das Zufliefsen des Alkohols so regulirt, dass das Niveau der Flüssigkeit sich gleich bleibt. Die Destillationsproducte werden abgekühlt und gesammelt, wozu es nöthig ist, dass sie durch ein Rohr gehen, welches durch auffliefsendes Wasser kalt erhalten wird, auf dieselbe Weise, wie bei einer gewöhnlichen Kühlgeräthschaft. Das Ueberdestillirte besteht aus zwei Lagen, und bestimmt man das specif. Gewicht des Gemisches derselben, so findet man anfänglich = 0,780, hierauf 0,788, und so nimmt es ferner zu bis 0,798, worüber hinaus es aber nicht geht, so lange der Versuch gehörig fortgesetzt wird. Man sieht nicht, dass es eine Grenze giebt für die Menge des Alkohols, welche durch die Flüssigkeit der Retorte in Aether verwandelt werden kann. Das specif. Gewicht; welches die Flüssigkeit, oder richtiger das Gemisch von beiden, besitzt, ist genau dem des Alkohols gleich und zeigt, dass die Bestandtheile des Alkohols wieder erhalten sind und nichts davon zurückgehalten worden ist. Dass die Flüssigkeit im Anfange ein geringeres specif. Gewicht besitzt, kommt daher, dass die Schwefelsäure bei + 140° ein wenig mehr Wasser zurückhalten kann, als ihr im Anfange beigemischt wurde, und welches also von ihr zurückgehalten wird, während Aether überdestillirt und das Destillat specifisch leichter macht. Dies giebt Grund zur Vermuthung, dass ein Gemisch von 1 At. Schwefelsäure und 3 At. Wasser der eigentlich katalysirende Körper ist, daher also Aether ohne Wasser überdestillirt, bis die Säure diesen Verdünnungsgrad erreicht hat. Die zwei Flüssigkeiten, welche man erhält, sind der leichtere Aether, welcher ein wenig Alkohol und Wasser aufgenommen hat, und das schwerere neu gebildete Wasser, vermischt mit unverändertem Alkohol, dessen Verdunstung mit den Dämpfen von Aether und Wasser nicht verhindert werden kann; auch ist in diesem Wasser ein wenig Aether aufgelöst. Nach Mitscherlich's Versuchen erhält man ungefähr 65 Thle. Aether, 17 Thle. Wasser und 18 Thle. Alkohol. Jedoch beruht die zuletzt erwähnte Beimischung gänzlich auf dem schnellen Fortgang der Operation, so dass davon mehr erhalten wird,

wenn sie rasch, und weniger, wenn sie langsamer betrieben wurde. Nach der Rechnung sollten 65 Thle. Aether und 15,4 Thle. Wasser erhalten werden. Näher kann man wohl schwerlich durch den Versuch kommen. Mitscherlich fand, dass, wenn man die Schwefelsäure vorher nicht mit Wasser verdünnt, der übergehende Aether viel länger ein geringeres specifisches Gewicht besitzt, als 0,798, welches derselbe jedoch am Ende bekommt. Verdünnt man vorher die Säure, z. B. mit $^2/_3$ ihres Gewichtes Wasser, so geht zuerst ein verdünnter Alkohol von 0,926 specif. Gewicht über; aber dieses erreicht doch am Ende 0,798, und das, was diesem vorangeht, enthält im Anfange keinen Aether, hierauf aber wird die Menge desselben im Verhältniss der Verminderung des specif. Gewichtes vergröfsert. Wird Schwefelsäure mit Alkohol im Ueberschuss vermischt, so destillirt Alkohol über, bis der Kochpunkt der Flüssigkeit auf $+126^0$ gestiegen ist, bei welchem Aether anfängt zu destilliren, von dem die gröfste Menge zwischen $+140^0$ und $+150^0$ erhalten wird. Bei $+160^0$ beginnt Entwickelung von schwefliger Säure, aber es destillirt doch noch immer Aether in abnehmender Menge bis zu $+200^0$.

Die Producte von diesen Operationen werden verschieden gereinigt. Der nach der älteren Methode bereitete Aether ist mit Weinöl und schwefliger Säure verunreinigt, und enthält aufserdem eine kleinere Menge Alkohol. Durch Schütteln mit Wasser wird der Alkohol weggenommen, und wird das Wasser mit etwas Kalihydrat gemischt, so nimmt es auch die schweflige Säure auf. Man schüttelt den Aether zuerst mit einem gleichen, mit Kalkhydrat gemengten Volum Wassers, und darauf mit einem neuen Volum Wassers, nimmt ihn dann, wenn er sich wieder oben auf angesammelt hat, ab, giefst ihn in eine Retorte auf gröblich zerstofsenes Chlorcalcium und destillirt bei sehr gelinder Wärme $^1/_3$ ab. Nach Gay-Lussac's Vorschrift schüttelt man den Aether zuerst mit einem doppelten Volum Wassers, darauf mit wasserfreier Kalkerde, womit man ihn 12 bis 14 Tage lang stehen lässt, und destillirt dann $^1/_3$ ab. — Die letzten $^2/_3$ sind zwar Aether, der aber etwas Alkohol enthält und daher für sich aufgefangen wird.

Wird der Aether nach Boullay's Methode bereitet und zu viel Alkohol zugelassen, so bekommt man ersteren sehr alkoholhaltig. Ihn dann mit Wasser zu schütteln, verursacht

grofsen Verlust, weil der Aether in alkoholhaltigem Wasser auflöslicher ist, als in reinem. Man destillirt ihn in einer Retorte, durch deren Tubulus ein Thermometer eingesetzt ist, und setzt die Destillation so lange fort, bis das Thermometer + 80° zeigt. Dann wechselt man die Vorlage, und sammelt das nun Uebergehende in der anderen Vorlage auf. Es enthält noch eine nicht unbedeutende Menge von Aether, der sich aber nicht ohne Verlust abscheiden lässt, daher man dieses letzte Destillat am vortheilhaftesten als Alkohol bei einer neuen Aether-Bereitung anwendet, wo dann die Aether-Ausbeute um so gröfser wird. Statt in der Retorte ein Thermometer zu haben, kann man auch ein Wasserbad anwenden, indem man die Destillation unterbricht, sobald letzteres + 85° bis 90° erreicht hat. Der Antheil dagegen, welcher übergegangen ist, wenn der Siedepunkt der Flüssigkeit in der Retorte bis auf + 80°, oder der des Wassers im Wasserbade bis auf 85 — 90° gestiegen ist, wird zuerst mit Wasser und dann mit Chlorcalcium behandelt, wie bereits erwähnt wurde. Bei gehörig geleiteter Operation kann man, aus 90procentigem Alkohol, 62½ Proc. Aether, und aus wasserfreiem Alkohol 69 Proc. bekommen.

Der Aether, so wie er nach der nun angegebenen Bereitung und Reinigung erhalten wird, hat folgende Eigenschaften: er ist farblos, dünnflüssig, hat einen eigenthümlichen, starken, durchdringenden Geruch, einen scharfen, brennenden, süfslichen und hintennach kühlenden Geschmack, reagirt weder sauer noch alkalisch, ist ein Nichtleiter der Elektricität, und hat ein sehr starkes Lichtbrechungsvermögen.

Das specif. Gewicht des Aethers ist bei + 20°, verglichen mit dem des Wassers bei derselben Temperatur, nach de Saussure, 0,7155. Nach Gay-Lussac ist es, mit dem des Wassers bei seiner höchsten Dichtigkeit verglichen, bei + 35°,66 = 0,69739, bei + 24°,77 = 0,71192, bei + 20° = 0,7154, und bei + 12°,5 = 0,7237, welche beide letzten, bei Vergleichung des Aethers mit Wasser von derselben Temperatur, für + 20° = 0,71654 und für + 12°,5 = 0,7240 geben. Nach Dumas und Boullay d. J. ist sein specif. Gewicht bei + 20° = 0,713. — Der Aether gehört zu den flüchtigsten Flüssigkeiten; er siedet, nach Gay-Lussac, unter einem Druck von 0m,76 Barometerhöhe bei + 35°,66, und nach Dumas unter 0m,745 bei

+ 34°. Der Siedepunkt wird übrigens etwas verschieden angegeben, z. B. von Depretz zu + 35°, von Munke zu 36°, von Dalton zu + 35°,55, Verschiedenheiten, die theils auf der ungleich vollständigen Reinheit des Aethers, auf Veränderlichkeiten beim Barometer, auf ungleicher Beschaffenheit der Gefäfse (denn auch der Siedepunkt des Aethers wird, wie der des Wassers, durch hineinfallende pulverförmige Körper niedriger) und endlich auf mehr oder weniger richtig graduirten Thermometern beruhen, was wohl die gewöhnlichste Ursache kleiner Abweichungen in den Thermometer-Beobachtungen sein möchte. In Folge dieser Flüchtigkeit verdunstet der Aether schnell und kühlt sich durch diese Verdunstung stark ab. Die Tension des Aethers ist der des Wassers sehr ähnlich, wenn man sie bei einer gleichen Anzahl von Graden von ihrem Kochpunkt aus vergleicht, ein Umstand, der anfangs vermuthen liefs, dass alle flüchtigen Flüssigkeiten auf diese Art übereinstimmten. Bei + 18° trägt das Aethergas eine Quecksilbersäule von 0^{m},38 oder die halbe Höhe des Barometers. Das Gas des Aethers wiegt, nach Gay-Lussac, 2,586. Das Volum des Aethers erleidet durch die Wärme gröfsere Veränderungen, als das des Alkohols. Gay-Lussac hat die Gröfse dieser Veränderungen untersucht, und darüber das Resultat in folgender Tabelle mitgetheilt *):

*) Die Construction dieser Tabelle hat, wenn sie aus dem Zusammenhang, worin sie publicirt wurde, gerückt ist, ein sonderbares Ansehen. Gay-Lussac verglich Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether, wobei ihr Volum beim Kochpunkt, wo die Attraction und Repulsion zwischen den Moleculen in allen gleich ist, zur Einheit angenommen wurde, in Beziehung auf die Contractionen, welche sie für jeden fünften Grad oder im Allgemeinen für eine gleiche Anzahl Grade unter dem Kochpunkt erlitten. Diese Vergleichung führte zwar nicht zur Entdeckung eines allgemeinen Verhältnisses, lehrte uns aber doch die speciellen Ausdehnungen dieser Flüssigkeiten durch ungleiche Wärmegrade kennen, wobei das interessante Resultat erhalten wurde, dass Schwefelkohlenstoff sich fast wie Alkohol um eine gleiche Anzahl von Graden unter seinem Kochpunkt ausdehnt, und dass das Volum davon in flüssiger Form sich zu dem Volum, welches dieselbe Quantität bei ihrer Umwandlung in Gas annimmt, gerade so verhält, wie es beim Alkohol der Fall ist. Gay-Lussac führt an, dass in dieser Tabelle die Correction für die Ausdehnung des Glases nicht gemacht sei, so wie auch, dass für das bei der Contraction der Flüssigkeit in dem darüber befindlichen Glase Bleibende, keine Correction gemacht werden konnte, wovon man aber annehmen könnte, dass sie sich einander compensirten.

Anzahl von Graden unter 35,66.	Zusammenziehung in Tausendtheilen vom Volum bei + 35°,66.	Unterschiede.
0°	0,00	8,15
5	8,15	8,92
10	16,17	7,99
15	24,16	7,67
20	31,83	7,31
25	39,14	7,28
30	46,42	5,64
35	52,06	6,71
40	58,77	6,71
45	65,48	6,35
50	72,01	6,37
55	78,38	

Wird der Aether bis zu — 31° abgekühlt, so fängt er in weifsen, glänzenden Blättern zu krystallisiren an, und bei — 44° bildet er eine krystallisirte, weifse, feste Masse; indessen soll ein von Wasser und Alkohol vollkommen befreiter Aether erst bei einer viel niedrigeren Temperatur erstarren.

Der Aether ist leicht entzündlich, selbst in Entfernung von einem brennenden Körper, und auch durch den elektrischen Funken. Er verbrennt mit einer leuchtenden, rufsenden Flamme und ohne Rückstand. Gasförmiger Aether, mit seinem 10fachen Volum Sauerstoffgas gemengt, verbrennt mit heftiger Explosion. Er verzehrt dabei 6 Volumen Sauerstoffgas und bringt 4 Volumen Kohlensäuregas hervor. Enthält das Sauerstoffgas oder die atmosphärische Luft mehr als ⅓ ihres Volums Aethergas, so tritt, beim Hindurchleiten eines elektrischen Funkens, im Sauerstoffgas nur eine unvollständige, und in der Luft gar keine Verbrennung ein. Bei einer Temperatur von ungefähr + 150° erleidet der Aether in der Luft eine Art von Verbrennung, wobei indessen kein Wasser und keine Kohlensäure, sondern zusammengesetztere Producte gebildet werden. Tropft man im Dunkeln Aether auf einen bis zu + 150° — 160° erhitzten Ziegelstein, so sieht man eine blaue, nicht erleuchtende Flamme aufsteigen, indem sich dabei der Geruch derselben Substanzen verbreitet, die sich in Davy's Glühlampe auf dem

Platindraht erzeugen. Selbst wenn Aether im Dunkeln auf Wasser getropft wird, welches eben zu kochen aufgehört hat, tritt dieselbe Erscheinung ein, wiewohl in geringerem Grade.

Aether, der in Berührung mit der Luft gewesen ist, enthält, nach Döbereiner, 15 Proc. von seinem Volum Stickgas, aber kein Sauerstoffgas, welches vom Aether chemisch gebunden wird.

Schwefel wird leicht und schon in der Kälte vom Aether aufgelöst. Die Auflösung ist farblos und schmeckt und riecht nach Schwefelwasserstoff. Sie lässt sich mit ein wenig Wasser vermischen, ohne Schwefel fallen zu lassen. Sie enthält ungefähr 0,013 Schwefel; sie wird in der Luft sauer und lässt beim Abdampfen den Schwefel in Nadeln angeschossen zurück. Phosphor wird etwas leichter von Aether aufgelöst, welcher bis $2^2/_3$ Proc. seines Gewichts davon aufnimmt. Die Auflösung ist farblos, leuchtet im Dunkeln, wird in der Luft sauer, und lässt beim Vermischen sowohl mit Wasser als auch mit Alkohol Phosphor fallen, und wird sie bis zur Hälfte abdestillirt und langsam erkalten gelassen, so schiefst der Phosphor aus dem Rückstand in Krystallen an. Chlorgas, mit Aethergas gemengt und angezündet, giebt eine schwache Explosion, unter Absatz von Kohle. Wird brennender Aether in Chlorgas gebracht, so fährt er darin zu brennen fort und setzt dabei Kohle in Menge ab. Jod wird von Aether mit brauner Farbe aufgelöst; in der Auflösung bildet sich allmälig Jodwasserstoffsäure. Brom wird mit grofser Begierde von Aether aufgelöst; derselbe entzieht jenes dem Wasser und färbt sich gelbroth. Kaustisches Kali nimmt das Brom wieder auf. Wird eine Auflösung von Brom in Aether einige Tage lang stehen gelassen, so verliert sie die Farbe und enthält Bromäther und Bromwasserstoffsäure. Aether absorbirt Ammoniakgas in Menge.

Der Aether wird in einer gewissen Menge von Wasser aufgelöst. 9 Thle. Wasser lösen einen Theil Aether auf; die Auflösung hat 0,95 specif. Gewicht und kocht bei $+40^0$, wobei der Aether überdestillirt. Umgekehrt löst auch der Aether $^1/_{36}$ seines Gewichts Wasser auf, so dass ein mit Wasser geschüttelter Aether Wasser enthält, wovon er durch Destillation mit Chlorcalcium befreit werden kann.

Stickoxydgas wird von Aether verschluckt. 1 Vol. Aether nimmt 5 Vol. Cyangas auf. Er löst Cyanwasser-

stoffsäure ohne Veränderung auf, und die Säure erhält sich in dieser Auflösung unzersetzt.

Aether löst verschiedene Salze auf, wie z. B. von Uran, Eisen, Gold u. a., was schon bei den Salzen angeführt wurde.

Von organischen Körpern löst der Aether vorzüglich fette und flüchtige Oele, verschiedene, aber nicht alle Harze, so wie auch gewisse andere Pflanzenstoffe, wie z. B. einige Salzbasen, Kautschuck, auf, und bei diesen einzelnen Stoffen habe ich schon ihr Verhalten zum Aether angegeben. — In allen diesen Verbindungen wirkt der Aether nur als ein Lösungsmittel, und sie entsprechen nicht denen, welche wir eigentlich chemische Verbindungen nennen.

Mit Alkohol lässt sich der Aether in allen Verhältnissen vermischen. Diese Gemische haben den Geruch und Geschmack des Aethers, und die Gegenwart des Alkohols lässt sich nur durch das gröfsere specifische Gewicht und den höheren Kochpunkt entdecken. Ein Gemisch von 2 Thln. Alkohol von 0,83 und 1 Thl. Aether von 0,72 wird in der Heilkunde, unter dem Namen von Hoffmann's Tropfen angewendet. Dalton hat folgende specif. Gewichte für Gemische von Aether von 0,72 specif. Gewicht mit Alkohol von 0,83, bei + 20° Temperatur angegeben:

Aether in Procent dem Gewicht nach.	Specif. Gewicht bei + 20°.
90	0,732
80	0,744
70	0,750
60	0,768
50	0,780
40	0,792
30	0,804
20	0,816
10	0,828

Ein specif. Gewicht von 0,800 entspricht also 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether, wie es die schwedische Pharmacopöe vorschreibt *).

*) Man erhielt diese Auflösung von Aether in Alkohol ehemals durch Destillation von 2 Thln. Alkohol mit 1 Thl. Schwefelsäure, aber dabei immer mit einem sehr unsicheren Aethergehalt.

Die Verbindung von Aether mit Alkohol wird durch Wasser getrennt, welches den Alkohol aufnimmt, während der Aether sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit begiebt; betrug aber der Aether nicht mehr als $\frac{1}{5}$ vom Volum des Gemisches, so kann Wasser nichts abscheiden, weil dazu so viel Wasser erforderlich ist, dass sich der Aether in demselben auflöst, dessen Lösungsvermögen aufserdem durch den eingemischten Alkohol erhöht ist. Beträgt dagegen der Aether $\frac{1}{4}$ vom Gemische, so wird, beim Schütteln mit dem gleichen Volum Wassers, ein Theil des Aethers abgeschieden. Setzt man mehr Wasser hinzu, so bleibt auch dieser Aether aufgelöst. Je weniger Alkohol im Uebrigen der Aether enthält, um so vollständiger und von um so weniger Wasser wird er abgeschieden.

In Betreff der Entwickelung der Lehre von der rationellen Zusammensetzung des Aethyloxyds verweise ich auf Thl. IV, S. 36.

Die Zusammensetzung sowohl des Aethyloxyds, als auch des Aethers ist:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	4	64,915
Wasserstoff . .	10	13,481
Sauerstoff . . .	1	21,604

Atomgewicht = 462,88 . $C^4H^{10}O = \dot{A}e$. Ich habe angeführt, dass Gay-Lussac das specif. Gewicht desselben in Gasform = 2,586 fand. Wenn sich die 15 einfachen Volumen zu 2 Vol. Aethyloxydgas vereinigt haben, so wiegt dieses nach der Rechnung 2,5578, und 2 Vol. von dem Gas entsprechen 1 At. Aethyloxyd. Weiter unten werde ich zeigen, dass das Atom des Aethyls ebenfalls 2 Vol. in Gasform ausmacht, woraus folgt, dass das Gas des Aethyloxyds von 2 Vol. Aethylgas und 1 Vol. Sauerstoffgas ausgemacht wird, condensirt von 3 zu 2 Volumen.

Von dem Aether kennen wir bis jetzt nur eine einzige Verbindung, nämlich die mit Zinnchlorid. Sie wurde 1840 von Kuhlmann entdeckt und später von Lewy genauer beschrieben und analysirt. Sie bildet sich, wenn man wasserfreies Zinnchlorid mit wasserfreiem Aether übergiefst. Sie vereinigen sich allmälig und die Verbindung schiefst dann in rhomboidalen Tafeln an, welche glänzend und wohl ausgebildet sind, und welche sich sublimiren lassen, ohne ihre

Zusammensetzung zu verändern. Die Verbindung löst sich in einem Ueberschuss von Aether auf und schiefst daraus wieder an, wenn man die Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt. Sie besteht aus $Sn\,Cl^2 + \dot{A}e$. Durch Vermischen mit Wasser wird der Aether abgeschieden, indem eine krystallisirte Verbindung von Zinnchlorid mit Wasser hervorgebracht wird. Sehr wahrscheinlich geht der Aether mehrere ähnliche Verbindungen mit wasserfreien Salzen ein, bei denen er die Stelle des Krystallwassers vertritt, gleichwie dasselbe mit Alkohol stattfindet. Der Umstand, dass der Aether aus dieser Verbindung austritt, wenn man sie mit Wasser behandelt, ohne dass er sich in Alkohol verwandelt, ist ein handgreiflicher Beweis, dass Aether und das basische Aethyloxyd nicht einerlei Körper sind.

Verwandlungen des Aethers. 1) Durch den *Sauerstoff der Luft.* Durch Zutritt der Luft wird der Aether allmälig verändert und durch ihre Einwirkung, unter Absorption von Sauerstoff, allmälig in Acetylsäure und Wasser umgewandelt; dies geht bei höherer Temperatur schneller vor sich, so dass sich schon beim Kochen des Aethers in Berührung mit der Luft Acetylsäure erzeugt. Die Gegenwart dieser Säure ist nicht sogleich zu bemerken. Erst wenn diese Veränderung weiter vorgeschritten ist, fängt der Aether an, saure Reaction zu zeigen. Wegen dieses Umstandes ist es deshalb schwierig, Aether absolut frei von dieser letzteren Aetherart zu erhalten. Er muss in ganz damit angefüllten und ganz verschlossenen Gefäfsen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. Gay-Lussac fand, dass reiner Aether, der einige Jahre lang in einer damit angefüllten und von Zeit zu Zeit geöffneten Flasche gestanden hatte, beim Abdampfen, wo dessen Kochpunkt allmälig von $+35^0,6$ bis $+55^0,6$ stieg, eine saure Flüssigkeit zurückliefs, die mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar war, deren freie Säure aus Essigsäure bestand, und aus welcher concentrirte Schwefelsäure Tropfen von einem wasserklaren, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Oele von einem sehr scharfen Geschmack abschied. Als zu dem Rückstand nach der Destillation zuerst ein wenig Salzsäure und darauf concentrirte Schwefelsäure gemischt und die Masse abgekühlt wurde, so schieden sich weifse Flocken ab, die bei $+65^0$ wie Wachs schmolzen. Diese Substanz destillirt mit Wasser über und

schiefst dann in rechtwinkeligen Prismen an. Sie hat einen ätherartigen Geruch, ist leicht in Aether auflöslich und bleibt bei seiner Verdunstung zurück. Ist der Aether mit Alkalien, basischen Oxyden oder mit leicht oxydirbaren Metallen vermischt, so geschieht die Verwandlung noch rascher, und es werden dann acetylsaure Salze gebildet.

2. Durch *Salzbilder*. Diese wichtige Verwandlung werde ich im Zusammenhang mit der der Aethyloxydverbindungen abhandeln, um nicht die höchst merkwürdigen Resultate zu zersplittern, welche sie veranlasst hat, daher ich sie hier übergehe.

3. Durch *concentrirte Schwefelsäure*. Der Aether löst nicht Schwefelsäure auf, wenn man sie in geringerer Quantität hinzumischt, aber dagegen löst die Schwefelsäure den Aether bis zu ihrem gleichen Volum und darüber auf. Bei der Vereinigung wird Wärme entwickelt, wodurch sich die Säure leicht färbt und Zusammensetzungs-Veränderungen entstehen. Man muss daher die Säure stark abkühlen, indem man das Gefäfs mit Eiswasser umgiebt, und den Aether in kleinen Portionen nach einander hinzusetzen. Unter diesen Umständen kann die Verbindung fast farblos erhalten werden. Dabei bildet sich eine gepaarte Schwefelsäure, aber es ist nicht untersucht worden, ob sie eine von denen ist, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol erhalten werden. Wird die Verbindung gleicher Volumen von Schwefelsäure und von Aether erhitzt, so geräth sie bei + 55° in's Sieden, der Aether wird katalysirt, es entwickelt sich Elaylgas, Weinöl und Essigsäure destilliren über, die Schwefelsäure schwärzt sich und giebt zuletzt schwefligsaures Gas. Regnault vermischte 1 Thl. Aether mit 4 Thln. Schwefelsäure, und als er das Gemisch auf + 160° bis + 180° erhitzte, fing Elaylgas an sich zu entwickeln. Die Flüssigkeit wurde dann abgekühlt, mit vielem Wasser verdünnt, durch kohlensauren Baryt gesättigt, vom gebildeten Gyps abfiltrirt und die Lösung dann verdunstet. Sie enthielt eine gepaarte Schwefelsäure verbunden mit Baryt. Die Säure darin nannte er *Althionsäure*. Wurde die Lösuug des Barytsalzes gekocht, so bildete sich unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt ein anderes Barytsalz, welches er mit Magnus' isäthionsaurem Baryt als identisch betrachtete. Magnus hat nachher diese Verwandlung untersucht und gefunden, dass die

Schwefelsäure mit dem Aether von Anfang an ein Gemenge von zwei gepaarten Schwefelsäuren hervorbringt, welche er bei der Einwirkung von wasserfreiem Alkohol auf wasserfreie Schwefelsäure entdeckt hatte, und worauf wir wieder zurückkommen.

4. Durch *Salpetersäure* wird der Aether in gelinder Wärme zersetzt, wobei, nach Golding Bird, salpetrigsaures Aethyloxyd, Aldehyd und Kohlensäure gebildet werden, die sich verflüchtigen, und aufserdem Zuckersäure und zuletzt Oxalsäure.

5. Durch *Salzsäure*. Läfst man wasserfreien Aether bis zur Sättigung Salzsäuregas absorbiren, und wird die Flüssigkeit dann destillirt, so oxydirt sich der Wasserstoff in einem Theil der Salzsäure, und es wird Aethylchlorür gebildet, welches überdestillirt, zugleich mit salzsäurehaltigem, unveränderten Aether.

6. Durch eine *höhere Temperatur*. Werden Dämpfe von Aether durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, so setzt sich in der Röhre $\frac{1}{2}$ Procent Kohle ab, in der Vorlage condensirt sich $1\frac{2}{3}$ Procent eines krystallinischen, blättrigen, braunen und zum Theil theerartigen Oeles, wovon sich der krystallinische Theil in Alkohol, der schmierige aber nur in Aether auflöst, das Uebrige ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffgas im Maximum und Minimum, Kohlenoxydgas und kaum 1 Proc. vom Volum des Gases Kohlensäuregas. Werden Aetherdämpfe durch ein glühendes Glasrohr geleitet, das heifst hier, durch ein Rohr, welches nicht über eine gewisse Temperatur hinaus erhitzt werden kann, so geht, nach Liebig, die Zersetzung auf eine ganz andere Weise vor sich und es entstehen ganz andere Verbindungen, nämlich: Aldehyd (eine, weiter unten zu beschreibende, eigenthümliche flüchtige Flüssigkeit), Wasser, und, aufser den beiden Kohlenwasserstoffgasen, eine andere, noch nicht näher untersuchte, aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Verbindung. Dieselbe wird von Schwefelsäure absorbirt, wenn man die Gase, nachdem durch sehr starke künstliche Abkühlung der Aldehyd daraus condensirt worden ist, durch die Säure hindurchleitet. Diese erhitzt und schwärzt sich dadurch, verdickt sich, und lässt beim Verdünnen mit Wasser einen schwarzen, harzähnlichen Körper fallen. Werden diese Gase, nach der Condensirung des Aldehyds, in einem

bis zu — 10° abgekühlten Gefäfse mit Chlorgas vermischt, so erhält man nicht das gewöhnliche Oel des ölbildenden Gases oder das Elaylchlorür, sondern einen gasförmigen, ätherartigen Körper, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung noch nicht untersucht sind. Die Ursache der Bildung verschiedenartiger Producte in einem Glas- und einem Porcellan-Rohr, liegt nicht in der Materie des Rohres, sondern in der Temperatur, die in dem letzteren so hoch wird, dass die zuerst sich bildenden Producte von Neuem in andere zersetzt werden. Leitet man Aetherdämpfe durch ein mäfsig erhitztes Glasrohr, welches ein Gemenge von geschmolzenem Kalihydrat und ungelöschtem Kalk enthält, so wird, nach Dumas und Stafs, das Alkali kohlensauer, unter Entwickelung von Wasserstoffgas und von Kohlenwasserstoffgas im Minimum = CH^4.

Aethyloxyd-Verbindungen.

Wir kommen nun zu den Verbindungen des basischen Aethyloxyds, oder zu den sogenannten zusammengesetzten Aetherarten, enthaltend eine Säure, die durch Aethyloxyd neutralisirt ist. Es ging ziemlich lange Zeit darauf hin, ehe man einen Begriff bekam, wie sich diese Verbindungen zu dem oben angeführten Aether verhalten. Thénard zeigte 1807, dass diese Aetherarten, wenn man sie in der Wärme mit Kalihydrat behandelt, ihre Säure an das Alkali abtreten, und dass dabei Alkohol in der Flüssigkeit frei wird, welcher davon abdestillirt werden kann. Der natürliche Schluss, welcher daraus gezogen wurde, bestand in der Annahme, dass sie Verbindungen der Säuren mit Alkohol seien. Planiavà suchte 1826 durch synthetische Versuche darzulegen, dass der sogenannte Essigäther (acetylsaures Aethyloxyd) aus 1 At. Alkohol und 1 At. Acetylsäure bestehe. In Bezug auf diesen Schluss suchte ich zu zeigen, dass die zusammengesetzten Aetherarten, deren Eigenschaften sich so nahe an die des Aethers schliefsen und so sehr von denen des Alkohols abweichen, richtiger als Verbindungen von Säuren mit Aether betrachtet werden müssten, welche, wenn Planiavà's Versuche richtig seien, 1 At. chemisch gebundenes Wasser enthielten (Jahresbericht von 1827, S. 275). Kurz darauf, 1828, gaben Dumas und Boullay eine meisterhafte Untersuchung über die zusammengesetzten Aether-

arten heraus, worin dargelegt wurde, dass sie neutrale Verbindungen von Säuren mit Aether sind, welche nicht das Atom chemisch gebundenen Wassers enthalten, welches Planiavà's Versuche angegeben hatten. Sie betrachteten den Aether als eine Basis, zusammengesetzt aus $C^4H^8 + \dot{H}$, gleichwie sie das Ammoniak in den Ammoniumsalzen als eine Basis ansahen, zusammengesetzt nach der Formel $N^2H^6 + \dot{H}$, und von diesem Augenblicke an kam die Lehre von diesen Körpern auf einen richtigen Fufs. Schon vorher hatte Chevreul bei der Erforschung der Zusammensetzung der Fette eine Aehnlichkeit derselben mit der der Aetherarten vorausgesetzt, welche dann durch Dumas' und Boullay's Versuche auf das Vollständigste bewiesen und durch Dumas zur vollkommenen Uebereinstimmung gebracht wurde, indem er das Verhältniss des Ketyloxyds zum Aethal erforschte, wie bereits bei diesen angeführt worden ist.

Das Aethyloxyd giebt mit fast allen Säuren neutrale Verbindungen, aber mit einigen gewissen, z. B. mit Schwefelsäure, phosphoriger Säure, Tartrylsäure und Traubensäure, kann die neutrale Verbindung nicht isolirt dargestellt werden, sondern nur verbunden, entweder mit 1 At. von der wasserhaltigen Säure oder, wenn das Wasseratom darin durch eine Basis ersetzt wird, mit dem dadurch entstandenen Salze, eine Art Doppelsalz bildend von einem Halid mit einem Salz, woraus jedoch das Aethyloxyd und der Ueberschuss von der stärkeren Basis unter Verwandlung in Alkohol ausgetrieben werden kann. Einige Säuren geben damit sowohl die neutrale Verbindung isolirt, als auch diese verbunden mit der wasserhaltigen Säure und mit den Salzen derselben. Einige wenige Säuren, z. B. Phosphorsäure und Arseniksäure vereinigen sich mit dem Aethyloxyd, ohne dass sie dadurch neutralisirt werden, indem sie sich damit in gepaarte Säuren verwandeln, woraus das Aethyloxyd dann nicht mehr durch Basen abgeschieden werden kann, wodurch sie von den Doppelsalzen des Aethyloxyds mit einer unorganischen Basis abweichen. Es liegt einige Möglichkeit darin, dass das Aethyloxyd bei seinem Uebergange zum Paarlinge in die neutrale Modification verwandelt worden ist, so dass diese Säuren nicht Aethyloxyd enthalten, sondern Aether als Paarling. Die neutralen Verbindungen einiger wenigen organischen Säuren mit Aethyloxyd vereinigen sich als schwache Säuren

mit Basen, z. B. spirsaures und lecanorsaures Aethyloxyd, und sie werden durch Säuren unverändert davon wieder abgeschieden. Aber sie unterscheiden sich von den vorhergehenden dadurch, dass ein Ueberschuss von der Basis die Säure daraus wegnimmt und das Aethyloxyd abscheidet, verwandelt in Alkohol.

Die meisten neutralen Aethyloxydverbindungen sind flüssige öläbnliche Körper von einem eigenthümlichen Geruch, den wir im Allgemeinen ätherartig nennen, wiewohl er viele und grofse Verschiedenheiten darbietet. Ihr Geschmack ist meistens gewürzhaft und brennend. Wasser löst sie wenig auf, aber Alkohol, Aether, Fette und flüchtige Oele lösen sie meistens in grofser Menge auf. Sie enthalten niemals chemisch gebundenes Wasser. Eine nicht so geringe Anzahl von Aetherarten hat jedoch bei den gewöhnlichen Wärmegraden der Luft eine feste Form und diese können krystallisirt erhalten werden.

Schwefelsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\dddot{S}$, kann nicht isolirt erhalten werden, sondern entweder in Verbindung mit 1 At. wasserhaltiger Schwefelsäure oder mit 1 At. von einem schwefelsauren Salze. In der Verbindung mit Schwefelsäure erhielt es den Namen:

Zweifach-schwefelsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$. Man war lange unsicher, wie diese Verbindung betrachtet werden sollte. Denn wenn das basische Wasseratom, welches der Schwefelsäure angehört, zu den Bestandtheilen des Aethyloxyds gelegt wurde, so hatte man eine Verbindung von 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Alkohol, und wenn die freie Schwefelsäure genau mit einer Salzbasis gesättigt wurde zu einem Doppelsalz, welches krystallisirte, so enthielt dieses Krystallwasser, von dem eben so gut angenommen werden konnte, dass es Alkohol mit dem Aethyloxyd gebildet habe, wie denn auch, wenn ein Ueberschuss von Basis hinzukam, wirklich Alkohol in der Wärme abgeschieden wurde. Es war da ganz natürlich, dasselbe als eine mit Alkohol gepaarte Schwefelsäure anzusehen, wonach es den Namen *Weinschwefelsäure* bekam. Das richtige Verhältniss wurde jedoch 1837 von Richard Marchand ausgemittelt, welcher fand, dass wasserfreie Salze hervorgebracht werden konnten, die sich bei der Analyse aus 1 At. schwefelsaurem Aethyloxyd und 1 At. schwefelsaurem Salz zusammengesetzt erwiesen. Marchand nannte es dann *Aetherschwefel-*

säure, ein Name, welcher jedoch in so fern nicht anwendbar ist, als die Säure Aethyloxyd, und nicht Aether, enthält, welche beiden Körper aber damals noch als identisch angesehen wurden. Will man sie nothwendig als eine Säure betrachten, so muss sie *Aethyloxydschwefelsäure* genannt werden. Am besten ist es jedoch stets, die Benennung vorzuziehen, welche ihre rationelle Zusammensetzung ausdrückt.

Das zweifach-schwefelsaure Aethyloxyd wird auf folgende Weise dargestellt: Man vermischt 1 Thl. Alkohol, den man künstlich abkühlt, mit 1 bis 2 Thln. Schwefelsäure von 1,85, mit der Vorsicht, dass sich das Gemische nicht erhitzt, wodurch es sich gelb oder braun färben würde. Die Flüssigkeit wird nicht sogleich, sondern erst nach 24 Stunden, mit Wasser verdünnt und entweder mit kohlensaurem Bleioxyd oder mit kohlensaurer Baryterde gesättigt; die Schwefelsäure bildet ein unauflösliches Salz, welches von der Auflösung des Aethyloxyd-Doppelsalzes abfiltrirt wird, die man dann bei einer sehr gelinden Wärme zur Verjagung des Alkohols abdampft. Das Barytsalz wird darauf genau mit verdünnter Schwefelsäure, oder das Bleisalz durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, worauf man die abfiltrirte saure Flüssigkeit an einem trockenen Orte freiwillig abdampfen lässt oder sie zur Concentration in den luftleeren Raum neben Schwefelsäure setzt. Sie zersetzt sich, gleich dem zweifach-schwefelsauren Glycerin, wenn diese Concentration zu weit getrieben wird. Vogel erhielt diese saure Verbindung von 1,319 specif. Gewicht, von ölartiger Consistenz und ätzend saurem Geschmack. In der Siedhitze wird sie in der Art zersetzt, dass sich die Schwefelsäure mit Wasser zu wasserhaltiger Säure verbindet und das Aethyloxyd sich auf Kosten von Wasser zu Alkohol umsetzt. Selbst bei längerer Aufbewahrung der Auflösung in Wasser erleidet sie theilweise dieselbe Zersetzung. Wird sie dagegen in einem gewissen Grade von Concentration erhitzt, so bekommt man nicht Alkohol, sondern Aether und wasserhaltige Schwefelsäure. In ihrem höchst concentrirten Zustand aber tritt eine Einwirkung der Bestandtheile des Aethyloxyds auf die Zusammensetzung der Schwefelsäure ein, es destillirt ein ölartiger Körper über, zugleich aber schwärzt sich die Säure und es entwickelt sich Schwefligsäuregas. Destillirt man sie mit acetylsaurem oder formylsaurem Kali, so erhält man acetylsaures oder formylsaures Aethyloxyd und in der

Retorte bleibt schwefelsaures Kali. Chlor und Salpetersäure zerstören das Aethyloxyd in dieser sauren Verbindung und es bleibt wasserhaltige Schwefelsäure zurück.

Sie besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Schwefelsäure	2	63,512	Schwefelsaurem Aethyloxyd	61,111
Aethyloxyd	1	29,355	Wasserhaltiger Schwefelsäure	38,889
Wasser . .	1	7,133.		

Atomgewicht: 1576,86 $= \dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{H}\,\dddot{S}$. Wird das Wasseratom abgezogen, so bleibt 1464,38 als Atomgewicht.

Wird das Wasser in der wasserhaltigen Schwefelsäure gegen eine andere Basis ausgetauscht, so entstehen Doppelsalze (sogen. wein-schwefelsaure Salze). Sie sind sowohl in Wasser als in Alkohol löslich. Die meisten haben einen perlmutterartigen Fettglanz und fühlen sich fettig an. Bei der trockenen Destillation werden sie zersetzt, geben schwefelsäurehaltiges Weinöl (wovon weiter unten), schweflige Säure, Kohlensäure, Wasser, ölbildendes Gas, und hinterlassen in der Retorte die unorganische Basis mit Schwefelsäure verbunden und mit Kohle gemengt zurück. Mit ungelöschtem Kalk destillirt, geben sie ein Gemenge von schwefelsäurehaltigem Weinöl und Alkohol; im wasserhaltigen Zustande oder bei Anwendung von Kalkhydrat, geben sie Alkohol. In der Luft erhitzt, lassen sie sich entzünden und brennen. Wird ihre Lösung in Wasser lange gekocht, so werden sie sehr langsam zersetzt, es destilliren Wasser und Alkohol über, und in der Flüssigkeit bildet sich ein zweifach-schwefelsaures Salz. Werden sie in trockener Form mit Schwefelsäure, die $\frac{1}{4}$ Wasser enthält, destillirt, so kann die Umsetzung des Aethyloxyds in Alkohol partiell verhindert werden, und man bekommt ein Gemenge von Aether mit mehr oder weniger Alkohol, je nach der mehr oder weniger gut getroffenen Säure-Menge. Destillirt man sie in Vermischung mit Salzen, deren elektronegativer Bestandtheil mit dem Aethyloxyd oder dessen Radical flüchtige Verbindungen bilden kann, so erhält man diese, und es bleibt ein neutrales schwefelsaures Salz zurück. Viele dieser Doppelsalze enthalten Krystallwasser; manche verlieren dasselbe vollständig, wenn sie in fein geriebenem Zustande hinreichend lange im luftleeren Raume über Schwefelsäure gelassen werden.

Man stellt diese Doppelsalze am besten auf die Weise dar, dass das bei der Bereitung des zweifach-schwefelsauren Aethyloxyds erhaltene lösliche Salz von Baryterde, Kalkerde oder Bleioxyd mit der kohlensauren oder schwefelsauren Base ausgefällt wird, wenn dies anders thunlich ist. Wo dies nicht der Fall ist, wird die Base in dem zuvor von Baryt, Kalk oder Bleioxyd auf gewöhnliche Weise befreiten sauren schwefelsauren Aethyloxyd aufgelöst. Bei der folgenden Beschreibung der einzelnen Salze sind hauptsächlich die Angaben von **Marchand** benutzt worden.

Schwefelsaures Aethyloxyd-Kali, $\dot{A}e\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S}$. Weinschwefelsaures Kali *). Es krystallisirt leicht in grofsen, klaren, tafelförmigen Krystallen, wenn man eine etwas concentrirte Lösung an einem warmen Orte freiwillig verdunsten lässt; ein grofser Theil efflorescirt dabei. Es hat einen süfslich-salzigen kühlenden Geschmack. Es ist luftbeständig, in Wasser sehr leicht löslich. 100 Thle. Wasser lösen bei + 17° 127 Thle. auf. In wasserfreiem Alkohol und Aether ist es unlöslich. Es enthält kein Krystallwasser. Es lässt sich nicht schmelzen, ohne eine partielle Zersetzung zu erleiden, die schon bei 100° beginnt. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Schwefelsäure	2	48,777	Schwefelsaurem Aethyloxyd	46,932
Aethyloxyd .	1	22,544	Schwefelsaurem Kali. .	53,068
Kali	1	28,679.		

Atomgewicht = 2053,24.

Schwefelsaures Aethyloxyd-Natron, $\dot{A}e\dddot{S} + \dot{Na}\dddot{S} + 2\dot{H}$. Es hat so grofse Neigung zum Effloresciren, dass es schwer in gut ausgebildeten Krystallen zu bekommen ist. Es bildet durchsichtige, sechsseitige Tafeln, die in warmer Luft verwittern und auch über Schwefelsäure unter der Luftpumpe ihren ganzen Gehalt an Krystallwasser, der 10,78 Proc. beträgt, verlieren. Bei + 86° schmilzt es zu einem klaren Liquidum. Das wasserfreie Salz ist nicht schmelzbar; bis 100° — 108° erhitzt, zersetzt es sich. In feuchter Luft zerfliefst es. 100 Thle. Wasser von + 17° lösen 165 Thle. wasserfreies Salz auf. In Aether ist es nicht löslich; dagegen wird es von Alkohol gelöst, und

*) Da diese Synonymie allen folgenden Salzen gemeinschaftlich ist, wird sie nur hier angeführt.

aus der siedendheifs gesättigten Lösung schiefst eine Verbindung des Salzes mit Alkohol an, worin letzterer die Stelle des Krystallwassers vertritt; dieselbe Verbindung fällt als ein krystallinisches Pulver zu Boden, wenn man zu der Alkohollösung Aether mischt.

Schwefelsaures Aethyloxyd-Ammoniumoxyd, $\dot{A}e\dddot{S} + \dot{A}m\dddot{S}$. Es bildet beim freiwilligen Verdunsten, ebenfalls unter starkem Effloresciren, klare, sehr leicht zerfliefsliche Krystalle, die kein Krystallwasser enthalten. Es ist auch in Alkohol und Aether löslich und schiefst daraus unverändert wieder an. Bei + 62° schmilzt es, ohne an Gewicht zu verlieren. Erst bei 108° fängt es an sich zu zersetzen, und entwickelt dabei Alkohol und Weinöl. — Marchand hat eine Verbindung dieses Doppelsalzes mit dem Kali-Doppelsalz dargestellt, welche nach der Formel $(\dot{A}e\dddot{S} + \dot{A}m\dddot{S}) + 2(\dot{A}e\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S})$ zusammengesetzt ist. Sie krystallisirte beim freiwilligen Verdunsten einer Auflösung von 6 Thln. Ammonium-Doppelsalz und 7 Thln. Kali-Doppelsalz. Beim Erhitzen bis zu + 120° liefert sie, aufser den gewöhnlichen Zersetzungsproducten, Cyanwasserstoffsäure.

Schwefelsaures Aethyloxyd-Lithion, $\dot{A}e\dddot{S} + \dot{L}\dddot{S} + 2\dot{H}$. Man erhält es, jedoch nur schwierig, in grofsen, wasserklaren Krystallen durch Verdunstung seiner Lösung im leeren Raum über Schwefelsäure. Durch Anwendung von Wärme beim Abdampfen würde sich das Salz zersetzen. Es zerfliefst sehr schnell, ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Schwefelsaure Aethyloxyd-Baryterde, $\dot{A}e\dddot{S} + \dot{B}a\dddot{S} + 2\dot{H}$. Krystallisirt beim Verdunsten in gelinder Wärme in glänzenden, durchsichtigen Tafeln oder rhombischen Prismen, die sich in der Luft nicht verändern. 100 Thle. Wasser von + 17° lösen 108,5 Thle. Salz auf. In kaltem Alkohol ist es unlöslich; siedender entzieht ihm die Hälfte des Krystallwassers, und löst ein wenig Salz auf. Bis zu etwa + 50° in einem Strom trockener Luft erwärmt, oder auch im leeren Raum über Schwefelsäure, verliert es seinen ganzen Wassergehalt, der 8,48 Proc. beträgt. Bei + 100° bis 110° bildet sich Weinöl, Alkohol etc. Sie besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Schwefelsäure	2	41,39	Schwefelsaurem Aethyloxyd	39,385
Aethyloxyd .	1	19,13	Schwefelsaurer Baryterde .	60,165
Baryterde . .	1	39,48.		

Atomgewicht = 2419,67. Mit $2\dot{H}$ ist das Atomgewicht = 2644,63.

Schwefelsaure Aethyloxyd-Strontianerde, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{S}r\,\dddot{S}$. Krystallisirt ähnlich wie das vorhergehende Salz, enthält aber kein Wasser. Selbst in sehr verdünnter Lösung wird es durch Kochen zersetzt, unter Fällung von schwefelsaurer Strontianerde und Bildung von Alkohol.

Schwefelsaure Aethyloxyd-Kalkerde, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{C}a\,\dddot{S} + 2\,\dot{H}$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten aus einer syrupdicken Lösung in klaren länglichen vierseitigen Tafeln. Es ist sehr leicht löslich in Wasser; bei + 8° löst dasselbe sein gleiches Gewicht davon auf, bei + 17° nehmen 100 Thle. Wasser 124,7 Thle., bei + 30° 158 Thle. Salz auf, bei 100° fast jedes Verhältniss. In Alkohol verliert es zuerst sein Krystallwasser und löst sich dann auf; die Lösung wird durch Aether gefällt. Im leeren Raum über Schwefelsäure verliert es das Wasser, welches 10,97 Proc. beträgt; eben so bei einer Temperatur von + 80°. Nachher kann es ohne Zersetzung bis 100° erhitzt werden. Steigert man die Hitze bis auf 110°, so giebt es, ohne zu schmelzen, reinen Aether, dem erst später andere Zersetzungsproducte beigemengt sind. Bei recht vorsichtig geleiteter Destillation bekommt man den Rückstand frei von Kohle. Bei raschem Erhitzen giebt das Salz viel Weinöl. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Schwefelsäure	2	55,148	Schwefelsaurem Aethyloxyd	53,065
Aethyloxyd	1	25,489	Schwefelsaurer Kalkerde	46,935
Kalkerde	1	19,363.		

Atomgewicht = 1816,03. Mit $2\,\dot{H}$ wird das Atomgewicht = 2040,99.

Das Barytsalz und das Kalksalz werden am Allgemeinsten zu doppelten Zersetzungen angewendet, daher ich deren nähere Zusammensetzungs-Proportionen angegeben habe.

Schwefelsaure Aethyloxyd-Talkerde, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{M}g\,\dddot{S} + 4\,\dot{H}$, krystallisirt in quadratischen Tafeln oder vierseitigen Prismen, die in der Luft verwittern, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich sind. Kochender Alkohol entzieht ihm das Wasser. Bei + 80° oder im Vacuum über Schwefelsäure verliert es die Hälfte seines Wassers = 2 Atome. Bei + 90° geht auch die andere Hälfte weg. Der ganze Wassergehalt beträgt 20,65 Proc.

Schwefelsaure Aethyloxyd-Thonerde, $3\,\dot{A}e\,\dddot{S} + \dddot{Al}\,\dddot{S}^3 + x\,\dot{H}$,

bildet, nach dem Abdampfen im leeren Raum, eine gummige Masse mit geringen Spuren von Krystallisation. Beim Abdampfen bei sehr gelinder Wärme, und selbst auch schon im leeren Raum, zersetzt es sich. Es zerfliefst an der Luft, ist in Alkohol löslich.

Schwefels. Aethyloxyd-Manganoxydul, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{M}n\,\dddot{S} + 4\dot{H}$ krystallisirt in morgenrothen Tafeln, ist sehr luftbeständig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Verliert seine 19,01 Proc. Krystallwasser nur sehr schwierig.

Schwefels. Aethyloxyd-Eisenoxydul, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{F}e\,\dddot{S} + x\dot{H}$, bildet sich, unter Wasserstoffgas-Entwickelung, durch Auflösen von Eisen in der Lösung des zweifach-schwefelsauren Aethyloxyds; aus der concentrirten Lösung krystallisirt es in grünlichen vierseitigen Prismen, die sich leicht in der Luft zersetzen.

Schwefels. Aethyloxyd-Eisenoxyd, $3\dot{A}e\,\dddot{S} + \ddot{F}e\,\dddot{S}^3 + x\dot{H}$, krystallisirt schwierig in gelben Tafeln, die zerfliefsen und sich an der Luft leicht zersetzen.

Schwefelsaures Aethyloxyd-Kobaltoxyd, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{C}o\,\dddot{S} + 2\dot{H}$, schiefst in schönen, grofsen, dunkelrothen Krystallen an, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Erst bei + 94° verliert es sein Wasser, = 9,5 Proc.

Schwefelsaures Aethyloxyd-Nickeloxyd, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{N}i\,\dddot{S} + 2\dot{H}$, bildet grüne, körnige Krystalle.

Schwefelsaures Aethyloxyd-Zinkoxyd, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{Z}n\,\dddot{S} + 2\dot{H}$, bildet grofse, klare, tafelformige Krystalle, leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Bei + 50° oder im leeren Raum verliert es sein Wasser = 10,23 Proc. Länger im leeren Raum gelassen, wird es feucht und entwickelt Aether, so dass zuletzt nur ein Gemenge von schwefelsaurem Zinkoxyd und Schwefelsäure zurückbleibt.

Schwefelsaures Aethyloxyd-Bleioxyd. 1. Neutrales, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{P}b\,\dddot{S} + 2\dot{H}$. Krystallisirt beim vorsichtigen Abdampfen in sehr schönen, grofsen, klaren Tafeln, ist sowohl in Wasser als in Alkohol leicht löslich, reagirt sauer, verliert im leeren Raum sein Wasser = 7,28 Proc. Durch Wärme lässt es sich nicht ohne vollständige Zersetzung des Salzes austreiben. Liefert dabei unter allen Salzen die gröfste Menge von Weinöl. Schon bei gewöhnlicher Temperatur und luftdicht verschlossen, zersetzt sich dieses Salz allmälig und dunstet Aether und Weinöl aus, daher es auch stets einen Geruch besitzt. 2. Ba-

sisches, $\dot{A}e\dddot{S} + \dot{P}b\dddot{S} + \dot{P}b$. Es entsteht durch Digestion des neutralen mit frischgefälltem Bleioxyd, wodurch man eine weder sauer, noch alkalisch reagirende Auflösung bekommt, die durchaus nicht krystallisirt, sondern zu einer festen, ganz unkrystallinischen Masse eintrocknet und auch in Alkohol löslich ist. Kohlensäure fällt daraus die Hälfte des Bleioxyds. Dieses Salz ist viel beständiger als das neutrale. Bei der trockenen Destillation liefert es nur Alkohol und Weinöl. Es enthält kein Wasser.

Schwefels. Aethyloxyd-Cadmiumoxyd, $\dot{A}e\dddot{S} + \dot{C}d\dddot{S} + 2\dot{\bar{H}}$, krystallisirt in langen, klaren Prismen, ist sowohl in Wasser als in Alkohol leicht löslich, durch welchen letzteren sie sich von beigemengtem schwefelsauren Salz befreien lassen.

Schwefels. Aethyloxyd-Kupferoxyd, $\dot{A}e\dddot{S} + \dot{C}u\dddot{S} + 4\dot{\bar{H}}$. Es bildet grofse, blaue, luftbeständige achtseitige Tafeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Im leeren Raum verliert es kein Wasser, auch nicht bei $+100^0$. Wenige Grade darüber fängt es an, zu entweichen, wobei aber auch eine vollständige Zersetzung des Salzes eintritt. Sein Wassergehalt beträgt 18,62 Proc. Mit Ammoniak scheint es keine Verbindung einzugehen.

Schwefelsaures Aethyloxyd-Quecksilberoxyd, $\dot{A}e\dddot{S} + \dot{H}g\dddot{S}$. Gelbliche, zerfliefsliche Salzmasse, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht zersetzt.

Schwefels. Aethyloxyd-Silberoxyd, $\dot{A}e\dddot{S} + \dot{A}g\dddot{S} + 2\dot{\bar{H}}$. Es bildet kleine glänzende, in Wasser und in Alkohol lösliche Krystallschuppen, deren Wassergehalt, $= 7{,}15$ Proc., weder im leeren Raum noch durch Wärme auszutreiben ist.

Schwefels. Aethyloxyd-Uranoxydul, $\dot{A}e\dddot{S} + \dot{U}\dddot{S} + x\dot{\bar{H}}$, bildet eine grünlich gelbe, blumenkohlähnlich efflorescirte, in Wasser leicht, in Alkohol schwierig lösliche Masse. Wird durch Kochen leicht zersetzt, zerfliefst an der Luft.

Schwefelsaures Aethyloxyd-Uranoxyd, $\dot{A}e\dddot{S} + \dddot{\bar{U}}\dddot{S}$, trocknet zu einer gelben Salzkruste ein, zersetzt sich schon bei $+60^0$.

L. Svanberg hat angegeben, dass, wenn man bei der Bereitung des zweifach-schwefelsauren Aethyloxyds und den Salzen desselben die Flüssigkeit fortwährend kalt erhält, Salze erhalten werden, welche in mehreren ihrer Eigenschaften von den oben beschriebenen abweichen, aber in diese übergehen, wenn man ihre Lösung gelinde erwärmt. Wenn man 2 Thle.

concentrirter Schwefelsäure in sehr kleinen Portionen nach einander und bei einer Temperatur unter 0° mit 1 Thl. Alkohol von 0,83 so vorsichtig vermischt, dass sich die Temperatur bei 0° erhält, und das Gemisch 10 bis 12 Stunden lang in dieser Temperatur erhält, dann eiskaltes Wasser hinzugemischt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk sättigt, filtrirt und im luftleeren Raume verdunstet, man eine weinschwefelsaure Kalkerde erhält, welche in mehreren Verhältnissen von der gewöhnlichen abweicht, wiewohl sie deren Zusammensetzung hat, und in welche sie sich verwandelt, wenn man sie in ihrer Lösung gelinde erhitzt. Durch Zusetzung mit kohlensaurem Alkali in einer Temperatur wenig über 0° erhält man die Verbindungen mit Alkali. Das *Kalisalz* schiefst in Tafeln an, welche 1 At. Krystallwasser enthalten. Es bildet während der Verdunstung dendritische Verzweigungen an den Rändern und ist schwer löslich in kaltem Spiritus. Das *Natronsalz* krystallisirt leicht in Prismen, welche zuweilen Zolllang werden, aber so leicht löslich sind, dass die ganze Masse ein Haufwerk von Prismen wird. Das Salz hat eine so grofse Neigung, in die gewöhnliche Modification überzugehen, dass es am besten ist, dasselbe in einer spiritushaltigen Flüssigkeit zu bereiten und es daraus anschiefsen zu lassen. Es enthält 3 At. Krystallwasser. Die *Salze* von *Blei* und *Baryt* werden durch directe Sättigung der Säure mit der kohlensauren Base dargestellt. Das *Barytsalz* schiefst in vierseitigen Tafeln mit abgestumpften Ecken an, und enthält 2 At. Krystallwasser. Das *Bleioxydsalz* krystallisirt erst aus einer syrupdicken Lösung und enthält ebenfalls 2 At. Krystallwasser. In trockener Gestalt sind alle diese Salze beständiger, als die gewöhnlichen weinschwefelsauren, und viel leichter löslich als diese, aber in aufgelöster Form gehen sie durch gelinde Erwärmung in diese über.

Verwandlungen des zweifach-schwefelsauren Aethyloxyds und seiner Doppelsalze durch trockene Destillation. Wird eine sehr concentrirte Lösung von zweifach-schwefelsaurem Aethyloxyd oder eines seiner wasserfreien Doppelsalze mit Kali, Natron oder einer alkalischen Erde der trockenen Destillation unterworfen, so geht ein ölähnlicher Körper über, welcher eine eigenthümliche und höchst merkwürdige Zusammensetzung hat, während von dem zweifach-schwefelsauren Aethyloxyd eine

geschwärzte Schwefelsäure, und von den Doppelsalzen ein saures schwefelsaures Salz von der unorganischen Basis zurückbleibt. Man könnte sich a priori vorstellen, dass neutrales schwefelsaures Aethyloxyd dabei das flüchtige Product werde, aber dieses ist nicht der Fall. Es werden von dem Doppelsalze gleichzeitig 3 At. zersetzt, und von 3 At. $\dot{A}e\dddot{S}$ tritt 1 At. Alkohol aus, dadurch, dass sich 2 At. Aethyloxyd, $C^8H^{20}O^2$, in 1 At. Alkohol, $C^4H^{12}O^2$, welcher frei wird, und in 1 At. C^4H^8 theilen, welches letztere mit der Schwefelsäure verbunden bleibt zu $C^4H^8\dddot{S}$ und mit 1 At. $\dot{A}e\dddot{S}$ eine neutrale Doppelverbindung giebt. Das dritte Atom Schwefelsäure bleibt mit dem unorganischen schwefelsauren Salze verbunden, welches dadurch einen Ueberschuss an Säure enthält.

Dieser Körper wurde von Hennel entdeckt, welcher auch die Zusammensetzung desselben zu bestimmen suchte. Aber diese wurde erst von Serullas ausgemittelt, dessen Resultate Liebig bestätigte, welcher der Verbindung C^4H^8 den Namen *Aetherol* gab.

Schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol, $\dot{A}e\dddot{S} + C^4H^8\dddot{S}$, (schweres Weinöl) wird bei der eben angeführten Destillation in dem übergehenden Alkohol aufgelöst erhalten, aus dem es durch Wasser abgeschieden wird, welches den Alkohol auszieht. Aber es kann auch erhalten werden, wenn man 2 Thle. Alkohol von 0,833 specif. Gewicht mit 5 Thln. Schwefelsäure von 1,825 specif. Gewicht destillirt. Zuerst geht ein wenig Aether über, dann folgt ein gelbes öliges Liquidum, vermischt mit einem farblosen flüssigeren, beide nach schwefliger Säure riechend. Das ölige Liquidum ist bald schwerer, bald leichter, je nachdem es mehr schweflige Säure oder mehr Aether enthält. Man wäscht es mit ein wenig Wasser, um es von dem anderen Liquidum und anhängender Säure zu befreien, und trocknet es im luftleeren Raum neben zwei Gefäfsen, wovon das eine concentrirte Schwefelsäure, das andere Kalihydrat enthält. Die Luft darf nicht zu rasch ausgepumpt werden, weil sonst leicht von dem Liquidum herausgeworfen wird. Serullas, dem man die genaueste Beschreibung desselben verdankt, giebt an, dass es bei diesem Austrocknen eine smaragdgrüne Farbe annehme, dieselbe nachher an der Luft wieder verliere, sie aber wieder annehme, so wie man durch Wärme oder im leeren Raum die Luft wieder austreibe. Liebig

konnte diese grüne Färbung nicht hervorbringen. — Soll das schwefelsaure Aethyloxyd - Aetherol aus dem Kalk - Doppelsalz bereitet werden, so muss dieses zuvor über Schwefelsäure im leeren Raum vollständig von Wasser befreit sein. Nach Liebig soll man das Salz mit seinem gleichen Gewicht ungelöschten Kalks vermischen, um durch Sättigung der durch die Alkoholbildung freigewordenen Schwefelsäure die Hervorbringung von schwefliger Säure und dabei die Zerstörung eines Theils von dem Destillate zu verhindern.

Die neue Verbindung geht dann in die Vorlage über, gemengt mit Alkohol, von dem sie im leeren Raum über Schwefelsäure befreit wird. Sie hat folgende Eigenschaften: Sie ist grün oder farblos, von öliger Consistenz, von durchdringendem, aromatischem Geruch und ähnlichem, erfrischendem Geschmack, an den von Pfeffermünze erinnernd. Specif. Gewicht = 1,133. Ihr Siedepunkt ist ziemlich hoch, er liegt bei ungefähr + 280°; im wasserfreien Zustande lässt sie sich unverändert überdestilliren. In Wasser ist sie wenig löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, woraus sie durch Verdunsten der letzteren wieder zu erhalten ist. Aus der Alkohol-Lösung wird sie grofsentheils durch Wasser gefällt. Unter einer gröfseren Schicht Wassers längere Zeit aufbewahrt oder eine Zeit lang mit Wasser gekocht, wird sie zersetzt, es löst sich zweifach-schwefelsaures Aethyloxyd im Wasser auf, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt sich ein leichteres Liquidum an, welches ein von Schwefelsäure freies Aetherol ist. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur bleibt Kalium in der Schwefelsäure-Verbindung unverändert und ohne auf die Säure zu wirken; beim Erhitzen aber tritt Zersetzung ein, unter Bildung von schwefelsaurem Kali, Schwefelkalium, Kohlenwasserstoffgas und Kohle. Wird diese Verbindung mit einer wässerigen Lösung von Alkali behandelt, so wird sie auf dieselbe Weise wie von siedendem Wasser zersetzt, indem sich in der Lösung schwefelsaures Aethyloxyd-Kali bildet und auf derselben schwefelsäurefreies Aetherol abscheidet. Nach den Analysen von Serullas und Liebig besteht es aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	8	33,115
Wasserstoff . .	18	6,189
Sauerstoff . . .	1	5,510
Schwefelsäure .	2	55,186

Atomgewicht = 1814,78 . $C^4H^{10}O\dot{\dot{S}} + C^4H^8\dot{\dot{\dot{S}}}$. Man könnte sich vorstellen, das letzte Glied wäre $C^4H^8O + \ddot{S}$, also ein schwefligsaures organisches Oxyd, aber aus der Verwandlung sowohl mit siedendem Wasser, als auch mit Alkali ist es klar, dass kein Theil der Schwefelsäure darin in Gestalt von $\ddot{S}$ enthalten ist.

Aetherol und Aetherin, C^4H^8. Der nach dem Vorhergehenden durch Alkali oder warmes Wasser abgeschiedene Körper theilt sich bald in zwei, einen liquiden, der den Namen Aetherol behält, und einen starren, welchen Liebig Aetherin genannt hat. Der letztere scheidet sich öfters in so grofser Menge ab, dass das Aetherol dadurch sogleich unklar ist. Man trennt sie auf die Weise, dass man sie mehrere Tage lang in einem offenen Gefäfse einer starken Kälte aussetzt; wenn sich nichts mehr abscheidet, schüttet man das Gemenge auf ein nasses Filtrum, welches man durch Umgebung mit Eis auf 0° erhält, und wäscht alle freie Säure aus, worauf man das Papier trocknen lässt. Das Aetherol läuft dann hindurch und hinterlässt das Aetherin, welches durch Pressen zwischen Löschpapier vom anhängenden Aetherol befreit wird.

Das *Aetherol* ist schwach gelblich, etwas dickflüssig und sieht wie Baumöl aus. Es hat einen eigenthümlichen aromatischen, nicht ganz unangenehmen Geruch, der lange im Gefäfs bleibt. Völlig wasserfrei leitet es die Elektricität nicht, aber durch einen geringen Wassergehalt wird es leitend. Es hat 0,921 specif. Gewicht und siedet bei + 280°. Bei — 25° ist es dick wie Terpenthin, und bei — 35° fest. Es ist in Alkohol und in Aether löslich.

Das *Aetherin*, aus der Auflösung in Alkohol umkrystallisirt, bildet lange, harte, spröde und farblose Prismen, es knirscht zwischen den Zähnen, ist ohne Geschmack, und riecht erst beim Erwärmen, ähnlich dem Aetherol. Sein specif. Gewicht ist 0,980. Es schmilzt bei + 110°, kommt bei + 260° in's Sieden und verflüchtigt sich unverändert. Es ist löslich in Alkohol, noch mehr in Aether.

Die Analysen von Hennel, Serullas und Marchand stimmen darin mit einander überein, dass diese Verbindungen isomerisch sind und aus C^4H^8 bestehen. So lange es sich mit der Schwefelsäure in Verbindung befindet, ist es klar, dass es dieses Atomgewicht hat, nämlich 350,40; aber ob es dasselbe bei

der Theilung im isolirten Zustande behalten oder ob es Atome gebildet hat, welche die Grundstoffe zu einer niedrigeren oder höheren Anzahl enthalten, wiewohl immer in demselben relativen Verhältnisse, lässt sich nicht bestimmen.

Marchand fand, dass, wenn er das schwefelsaure Aethyloxyd-Aetherol durch Destillation des Kali-Doppelsalzes mit einem geringen Zusatz von gebranntem Kalk bereitete, das Destillat eine geringe Quantität von einer sehr flüchtigen Flüssigkeit enthielt, welche er *Aetheron* nennt. Sie riecht wie Sauerkraut, ist farblos, hat ihren Siedepunkt bei $+30^0$, lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit schwach leuchtender Flamme. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, und wird durch Kalium unter Bildung von Kali zersetzt. Sie scheint jedoch ein zufälliges Product gewesen zu sein, entstanden durch Oxydation von Kohlenstoff zu Kohlensäure, welche der Kalk zurückgehalten hat, wodurch dann eine wasserstoffhaltigere Verbindung gebildet wurde.

Weinöl (leichtes Weinöl) entsteht, wenn man zweifach-schwefelsaures Aethyloxyd mit einer gröfseren Quantität Schwefelsäure vermischt und destillirt, wobei eine Portion Wasserstoff, unter Entwickelung von schwefliger Säure, auf Kosten der Schwefelsäure oxydirt wird, und ein weniger Wasserstoff enthaltendes, öläbnliches Product übergeht. Ob es eine bestimmte Verbindung oder ein Gemenge von dem vorhergehenden mit einer solchen bestimmten Verbindung ist, hat nicht genügend ausgemittelt werden können. Auch erhält man es bei der Bereitung des ölbildenden Gases aus Alkohol und Schwefelsäure, wenn man das Gas durch ein künstlich stark abgekühltes Glasgefäfs leitet, worin sich dann eine Auflösung von Weinöl in Aether condensirt. Bei der Aetherbereitung entsteht es erst zu Ende und geht mit dem Aether und in ihm aufgelöst über. Es riecht nach Aetherol, aber mit einer Einmengung von einem anderen widrigen Geruch, wodurch sein Vorhandensein im Aether sogleich erkannt wird, wenn man diesen verdunsten lässt.

Sein specif. Gewicht ist 0,914 bei $+10^0,5$, sein Siedepunkt $+280^0$. Es lässt sich unverändert überdestilliren. Von Wasser wird es nicht gelöst, etwas von Alkohol und leicht von Aether. Mit Kalihydrat behandelt wird es farblos. Von Schwefelsäure wird es unter Schwärzung derselben aufgelöst, von Wasser

daraus wieder farblos gefällt, ob im Uebrigen unverändert, ist unbekannt. Mit concentrirter Salpetersäure entzündet es sich und hinterlässt einen nach Moschus riechenden Rückstand. Von Chlor wird es in eine hellgelbe, harzartige Masse verwandelt. An der Luft soll es, nach Ehrhardt, zähe werden wie Terpenthin und leichter löslich in Alkohol. Dumas und Boullay fanden darin 11,42 und Liebig 11,60 Proc. Wasserstoff. Der gefundene Gehalt an Kohlenstoff, berechnet selbst nach dem älteren zu hohen Atomgewicht, war nicht völlig hinreichend, die übrigen 88,56 und 88,4 auszufüllen. Aber auch vorausgesetzt, dass das, was nicht Kohlenstoff war, Wasserstoff gewesen wäre, so ist doch der Gehalt an Wasserstoff für C^4H^8 zu gering und für C^4H^6 zu grofs. Es ist also klar, dass das Analysirte ein gemengtes Product gewesen ist und neue Versuche erfordert, um erforscht zu werden.

Regnault destillirte dieses Product ein Paar Mal über ungelöschten Kalk und darauf über metallisches Kalium. Dadurch bekam er es farblos, dünnflüssig, von 0,877 specif. Gewicht bei + 17° und mit einem Siedepunkte von 285°. In der Luft absorbirte es Sauerstoff und bildete damit ein Harz, welches in dem Oele aufgelöst blieb. Er fand, dass die Zusammensetzung von einem polymerischen CH^2 ausgemacht wird, und da er das specifische Gewicht desselben in Gasform = 9,31 bis 9,56 fand, so berechnete er die Zusammensetzung zu $C^{10}H^{16}$, was in Gasform, condensirt von 16 zu 1 Vol., 9,4048 specif. Gewicht haben muss. Aber dieses Oel enthielt 14,25 Proc. Wasserstoff, und war also ein anderes, als was Dumas und Liebig analysirten.

Nach Masson erhält man, wenn eine gesättigte Lösung von wasserfreiem Chlorzink in wasserfreiem Alkohol destillirt wird, sobald der Siedepunkt auf + 220° gestiegen ist, ein Weinöl, welches ein Gemenge von mehreren von ungleicher Flüchtigkeit ist, von denen das flüchtigste unter + 100° siedet und das am wenigsten flüchtige ungefähr bei + 300°. Die flüchtigeren enthalten mehr Wasserstoff als die weniger flüchtigen, aber da sie nicht scharf getrennt werden konnten, so haben die Analysen keine bestimmte Resultate gegeben.

Wenn diese flüchtigen Producte aus zweifach-schwefelsaurem Aethyloxyd gemengt mit Schwefelsäure, oder aus Alkohol mit mehr als mit seiner doppelten Gewichtsmenge con-

centrirter Schwefelsäure bereitet werden, so erhält man als Rückstand in der Retorte eine schwarze, dicke saure Masse. Wird diese mit Wasser verdünnt, so löst sich darin die freie Schwefelsaure auf, während eine schwarze, gleichsam kohlige, huminartige Masse zurückbleibt, welche von Lose und von Erdmann untersucht worden ist, die darin eine gepaarte Schwefelsäure erkannten, deren Paarling ein huminartiger Körper ist. Wenn sie so lange Zeit mit siedendem Wasser ausgewaschen worden ist, dass dieses alle freie Schwefelsäure ausgezogen hat, so fängt sie, gleichwie Huminsäure, an, sich in dem Wasser aufzulösen und dieses braun zu färben. Nach dem Trocknen bildet sie schwarze Klumpen mit matter Oberfläche, aber mit einem glänzenden Bruch. Erdmann schlug vor, sie *Thiomelansäure* zu nennen. Zur Uebereinstimmung mit den Namen für andere gepaarte Säuren derselben Art nennen wir sie:

Aethuminschwefelsäure. Sie ist schwarz, amorph, röthet Lackmuspapier, hält hartnäckig Wasser zurück, so dass dieses erst bei + 130° daraus weggeht, worauf sie aber eine Temperatur bis zu + 170° verträgt, ohne sich zu verändern. In Wasser ist sie ein wenig mit brauner Farbe auflöslich. Erdmann fand die bei + 130° getrocknete Säure zusammengesetzt aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	80	67,438
Wasserstoff . .	48	3,361
Schwefel . .	3	6,758
Sauerstoff . .	20	22,443

Atomgewicht = 8911,37. Da Erdmann zugleich fand, dass sie 2 At. Basis sättigt, z. B. Kali, und da die Säure bestimmt nicht wasserfrei gewesen sein kann, so lässt sich daraus die Formel $2\dot{H}\ddot{S} + C^{80}H^{44}O^{9}\ddot{S}$ ableiten. Bei der Analyse des Kalisalzes fand Erdmann 2 At. Kali mit 1 At. von der Säure verbunden, aber in dem Kalisalze war auch der Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, die wir als basisches Wasser in der Säure betrachten, und welches vielleicht in dem Kalisalze chemisch gebundenes Wasser war, nach der Formel $2\dot{K}\ddot{S} + C^{80}H^{44}O^{9}\ddot{S} + 2\dot{H}$.

Diese Säure zeichnet sich durch die Unlöslichkeit ihrer Salze aus. Selbst das Kalisalz ist unlöslich. Uebergiefst man

die Säure mit einer Lösung von Kali, so verändert sie nicht ihr Ansehen und sie löst sich auch nicht darin auf. Dasselbe findet auch mit Natron und Ammoniak statt. Hat man zum Auswaschen der Säure, um sie von Schwefelsäure zu befreien, ein Wasser angewandt, welches Alkali oder Kalk enthält, so lässt sie sich nachher nicht vollständig verbrennen, sondern sie lässt dabei eine reichliche Menge von einer schwarzen Asche zurück. Aus dem Kalisalze erhält man die Salze von anderen Basen, wenn man es mit einer Lösung von dem Salze kocht, dessen Basis gegen das Kali ausgewechselt werden soll. Sie sind sämmtlich huminähnlich, pulverförmig, schwarz oder schwarzbraun.

Gepaarte Schwefelsäuren von Aethyloxyd oder Aether und von Aetherol. Diese Säuren sind von Magnus entdeckt worden; sie werden erhalten, wenn wasserfreier Alkohol die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure absorbirt, wobei aber alle Wärme-Entwickelung vermieden werden muss, weil sonst die Schwefelsäure dadurch zersetzt werden würde. 1 At. Alkohol $= C^4H^{12}O^2$ nimmt 6 At. wasserfreier Schwefelsäure auf, wovon sich zwei in wasserhaltige Säure $= \dot{H}\ddot{S}$ verwandeln, und 4 At. sich mit C^4H^8 vereinigen zu einem krystallisirenden Körper, welcher 4 At. $CH^2\ddot{S}$ oder 2 At. $C^2H^4\ddot{S}^2$ oder 1 At. $C^4H^8\ddot{S}^4$ sein kann. Magnus nannte ihn Carbylschwefelsäure oder Carbhydschwefelsäure. Wir wollen ihn *vierfach-schwefelsaures Aetherol* nennen, mit der Annahme, dass die dritte Alternative die wahrscheinlichste sei.

Wird dieser Körper in Wasser aufgelöst, so bindet er 3 At. Wasser, von denen 1 At. seine Bestandtheile dem Aetherol assimilirt, wodurch dieses in Aether verwandelt wird, und sich zwei mit der Schwefelsäure vereinigen zu wasserhaltiger Schwefelsäure, welche jedoch in der Verbindung zurückbleibt, welche dann eine gepaarte Schwefelsäure bildet, worin der Paarling aus 1 At. Aether und 2 At. wasserfreier Schwefelsäure besteht. Diese Säure wird von $2\dot{H}\ddot{S} + \dot{A}e\ddot{S}^2$ ausgemacht. Dass das $\dot{A}e$ nicht Aethyloxyd ist, sondern Aether, scheint daraus zu folgen, dass es sich nicht mehr durch Basen abscheiden lässt und dass es im Allgemeinen nicht abgeschieden werden kann, ohne dass sich die Schwefelsäure und der Aether einander gleichzeitig zerstören. Diese Säure nannte Magnus *Aethionsäure*, von αἰθήρ, Aether, und θεῖον, Schwefel. Wird diese

Säure oder die Salze derselben, in Wasser aufgelöst, zum Sieden erhitzt, so scheiden sich 2 At. Schwefelsäure und aus den Salzen das schwefelsaure Salz ab, während in der Lösung eine andere gepaarte Schwefelsäure zurückbleibt, deren Zusammensetzung durch $\dot{A}e\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$ ausgedrückt werden kann, so dass sie vollkommen isomerisch ist mit zweifach-schwefelsaurem Aethyloxyd, von dem sie sich aber sowohl durch die Charactere ihrer Salze, als auch dadurch unterscheidet, dass überschüssige Basen, wenn man sie damit im Sieden behandelt, weder Aether noch Aethyloxyd abscheiden. Man hat daher Grund, eine Verbindung von Aether mit Schwefelsäure als den Paarling darin zu betrachten. Als Magnus diese Säuren entdeckte, hielt er sie anfangs für isomerisch und nannte daher diese letztere *Isäthionsäure*, von ἴσος, gleich. Aber bei einem später unternommenen genaueren Studium fand er sie nach den vorhin angeführten Formeln zusammengesetzt. Die von ihm gewählten Benennungen beruhen also auf einer unrichtigen Voraussetzung, weshalb wir die Namen für diese Säuren verändern wollen auf die Weise, dass die Isäthionsäure den Namen *Aetherschwefelsäure* bekommt, und die Aethionsäure, welche auf jedes Atom Aether doppelt so viele Atome Schwefelsäure enthält, *Aetherdoppelschwefelsäure* genannt wird. Diese Säuren sind es, welche gebildet werden, wenn man wasserfreien Aether mit seiner 4fachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure auf die Weise behandelt, wie ich bei der Verwandlung des Aethers durch Schwefelsäure angeführt habe.

Nach dieser Darstellung des chemischen Vorganges wollen wir die Bereitung und die Eigenschaften dieser Körper genauer anführen.

Vierfach-schwefelsaures Aetherol (Carbylschwefelsäure), $C^4H^8\dddot{S}^4$, wird auf folgende Weise erhalten: In einer Flasche mit weiter Oeffnung, welche hermetisch verschlossen werden kann, werden die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure bis zu einer gewissen Quantität verdichtet, in dieselbe ein mit wasserfreiem Alkohol gefülltes, $\frac{1}{2}$ Zoll weites Glasrohr gestellt, die Flasche verschlossen und in Ruhe gelassen. Der Alkohol absorbirt den Dampf der Säure und diese den Alkohol, bis keine weitere Wirkung mehr stattfindet. Darauf wird das Glasrohr, welches fast eben so hoch wie der innere Raum der Flasche ist, in eine eben so beschaffene Flasche mit Schwefel-

säure gebracht und nach beendigter Wirkung in eine dritte, wo dann der Alkohol zu einer feuchten Krystallmasse wird, die in der Luft raucht. Dabei entwickelt sich keine schweflige Säure. Um die Krystalle von der Säure zu befreien, werden sie auf eine durch Glühen von aller Feuchtigkeit befreite Platte von unglasirter Porcellanmasse gelegt und so schnell wie möglich in den luftleeren Raum über Schwefelsäure gebracht. Die Platte saugt die flüssige Schwefelsäure ein, während ein Ueberschuss an wasserfreier Säure abdunstet und von der untergestellten concentrirten Schwefelsäure eingesogen wird, wozu mehrere Tage erforderlich sind. Ist die Porcellanplatte nicht dick genug, so müssen die Krystalle davon abgenommen und auf anderen Platten ausgebreitet werden. Nach dem Trocknen rauchen die Krystalle nicht mehr in der Luft und werden in dieser viel langsamer feucht. Sie lassen sich bei vorsichtiger Erhitzung schmelzen, worauf sie wieder krystallinisch erstarren. Will man das Präparat aufbewahren, so muss es sogleich in eine absolut trockene, an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre eingebracht und das andere Ende dann zugeschmolzen werden.

Diese Verbindung löst sich in wasserfreiem Alkohol und in wasserfreiem Aether unter Entwickelung von Wärme auf, und aus diesen Lösungen kann sie nicht wieder krystallisirt erhalten werden. Nach den von Magnus damit ausgeführten Analysen besteht sie aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	4	12,768
Wasserstoff	8	2,121
Schwefelsäure . . .	4	85,111

Atomgewicht = 2553,40 . $C^4H^8 + 4\ddot{S}$. Es ist noch nicht untersucht worden, ob dieser Körper die Eigenschaften einer Säure hat. Dass er in Berührung mit Wasser in eine andere Säure verwandelt wird, haben wir gesehen. Aber es verdient untersucht zu werden, ob nicht seine Lösung in wasserfreiem Alkohol oder in wasserfreiem Aether, wenn man sie mit einer wasserfreien Base, z. B. Baryterde, Kalkerde, Talkerde, Zinkoxyd, Bleioxyd, behandelt, die Säure an diese abgiebt und ein Salz bildet, welches sich vielleicht weniger leicht durch Wasser verändert. Es wäre z. B. möglich, dass sie Salze bildete, die entweder aus $2\dot{R}\ddot{S} + C^4H^8\ddot{S}^2$ oder aus $\dot{R}\ddot{S} + C^2H^4\ddot{S}$ beständen, in welchem letzteren Falle sie ganz einfach *Elaylschwefelsäure* wäre.

Regnault fand, dass wasserfreie Schwefelsäure, wenn man sie in völlig trockenes Elaylgas bringt, das Gas absorbirt und eine krystallisirte Verbindung hervorbringt, welche bei + 80° schmilzt und krystallinisch wieder erstarrt. Es war schwierig, den Ueberschuss an Schwefelsäure zu entfernen, von der er annahm, dass sie nicht vollig mit dem Gas gesättigt worden sei, und er betrachtete sie daher als aus $C^2H^4\dddot{S}$ zusammengesetzt. Aber Magnus, welcher diese Versuche wiederholte, hat gefunden, dass sie ganz derselbe Körper ist, wie der so eben beschriebene.

Aetherdoppelschwefelsäure (Aethionsäure), $2\dot{\bar{H}}\dddot{S} + \dot{A}e\dddot{S}^2$, wird aus dem vorhergehenden Körper hervorgebracht, wenn man ihn auf ein flaches mit Eiswasser umgebenes Gefäfs legt und ihn darauf allmälig zerfliefsen lässt, ohne dass sich die Temperatur dabei erhöht. Dabei wird die Säure in ihrem höchsten Grade von Concentration erhalten. Es ist jedoch sehr schwierig ganz zu verhindern, dass nicht ein wenig freie Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure zugleich dabei gebildet werden.

Bei der Bereitung des vorhergehenden Körpers erhält man eine Portion von vierfach-schwefelsaurem Aetherol, welches sich mit der Säure in den Flaschen auswendig an dem Alkoholrohr vereinigt hat, weil viel Alkohol verdunstet und sich in der umgebenden Säure condensirt. Diese Säure kann zur Bereitung der Aetherdoppelschwefelsäure angewandt werden, wenn man sie in vorher stark abgekühltem, wasserfreiem Alkohol auflöst, diese Alkohollösung in mit Eis vermischtes oder damit abgekühltes Wasser tropft, diese Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt sättigt, den schwefelsauren Baryt abfiltrirt und die Lösung in einer Temperatur verdunstet, welche nicht + 90° erreichen darf und welche am besten zwischen + 50° bis + 60° erhalten wird, bis sich auf der Oberfläche eine Salzhaut zeigt. Dann wird sie mit wasserfreiem Alkohol vermischt, welcher ätherdoppelschwefelsaure Baryterde niederschlägt, während ätherschwefelsaure Baryterde aufgelöst bleibt. Man darf nicht mehr Alkohol hinzusetzen, als dass die Flüssigkeit ein specif. Gew. von 0,90 erhält; denn wenn die Flüssigkeit reicher an Alkohol wird, so schlägt sich dadurch auch ein Theil von dem letzteren Salze daraus nieder. Wendet man aber zur Fällung einen Alkohol an, welcher schon Wasser enthält,

so bekommt die Flüssigkeit ein gröfseres Volum und man verliert von dem Salze, welches ausgefällt werden soll, weil dieses nicht ganz unlöslich in der mit Alkohol vermischten Flüssigkeit ist. Der Niederschlag ist locker und leicht, und man wäscht ihn mit 65procentigem Alkohol aus. Das Salz ist jedoch dann noch nicht rein, sondern es muss in der möglich kleinsten Portion Wasser aufgelöst und auf ähnliche Weise durch Alkohol wieder ausgefällt werden, was mehrere Male wiederholt zu werden erforderlich sein kann. Das Salz wird dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, aber es ist sehr schwierig, die letzte Spur von Alkohol daraus zu entfernen.

Wird das Barytsalz in möglichst wenigem Wasser aufgelöst und die Lösung auf 1 Atomgewicht von darin aufgelöstem Salz (= 43,765 Thle.) mit 2 Atomgewichten Schwefelsäure (= 12,265 Thln.), welche vorher mit 2 Atomgewichten Wasser (= 4,6 Thln.) verdünnt worden ist, vermischt, und die klare Flüssigkeit von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt, so erhält man eine so starke Lösung von der Säure in Wasser, als sie erhalten werden kann. Diese saure Flüssigkeit ist geruchlos, schmeckt scharf sauer, und hat in freier Form so wenig Bestand, dass, wenn man sie im Exsiccator verdunstet, sie sich bei der Concentrirung in freie Schwefelsäure und in Aetherschwefelsäure zersetzt, in welche sie beim Erhitzen sehr rasch übergeht. Ihre Zusammensetzung in Uebereinstimmung mit der oben angegebenen Formel hat Magnus durch Analysen der Salze von Baryt, Natron und Kali bestätigt, wovon die des letzteren weiter unten angeführt werden soll.

Die Salze dieser Säure sind völlig neutral. Ihre Zusammensetzungsformel ist $2\dot{R}\ddot{S} + \dot{A}e\ddot{S}^2$. Sie vertragen selten eine Temperatur über + 100°, ohne dabei in schwefelsaures Salz und in freie Aetherschwefelsäure zersetzt zu werden. Durch Erhitzen in trockener Form werden sie verkohlt, wobei sie sich aufblähen, brenzlich riechen, Schwefel sublimiren, aber sie liefern dabei keinen Alkohol, Aether, Weinöl, oder diesen ähnliche Producte. Die Lösung dieser Salze wird durch Sieden zersetzt, auf die Weise, dass sich das schwefelsaure Salz frei abscheidet, und der Paarling, $\dot{A}e\ddot{S}^2$, in Aetherschwefelsäure $= \dot{A}e\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$ verwandelt wird.

Aetherdoppelschwefelsaures Kali (äthions. K.), $2\dot{K}\ddot{S} + \dot{A}e\ddot{S}^2$, wird erhalten, wenn man die Lösung des Barytsalzes genau

mit schwefelsaurem Kali ausfällt. Es schiefst wasserfrei an und verliert darauf nichts an Gewicht, weder im luftleeren Raume, noch bei + 100°. Beim stärkeren Erhitzen bläht es sich stark auf und wird verkohlt. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	4	8,247
Wasserstoff	10	1,713
Sauerstoff	1	2,745
Schwefelsäure . . .	2	27,487
Schwefelsaurem Kali .	2	59,808

Atomgewicht = 3643,59 . $2\dot{K}\dddot{S} + C^4H^{10}O\dddot{S}^2$.

Aetherdoppelschwefelsaures Natron, $2\dot{Na}\dddot{S} + \dot{Ae}\dddot{S}^2 + \dot{H}$, wird auf ähnliche Weise wie das vorhergehende Salz erhalten, indem man schwefelsaures Natron anwendet. Es schiefst in sehr schönen Krystallen an, welche 1 At. Krystallwasser enthalten, welches nicht daraus weggeht, weder im luftleeren Raume, noch in einer Temperatur von + 150°, worin aber das Salz anfängt zerstört zu werden.

Aetherdoppelschwefelsaures Ammoniumoxyd, $2\dot{Am}\dddot{S} + \dot{Ae}\dddot{S}^2$ wird ebenfalls auf ähnliche Weise erhalten. Es schiefst bis auf den letzten Tropfen wasserfrei und dem Kalisalze ähnlich an.

Aetherdoppelschwefelsaure Baryterde, $2\dot{Ba}\dddot{S} + \dot{Ae}\dddot{S}^2$, bildet so, wie sie durch Alkohol ausgefällt wird, ein weifses, amorphes Pulver, welches nach dem Trocknen wasserfrei ist. Zur Auflösung bedarf es 10 Thle. Wasser von + 20°. Beim freiwilligen Verdunsten setzt sich dieses Salz aus seiner Lösung als eine amorphe Salzmasse ab, die am Ende sauer und mit schwefelsaurer Baryterde gemengt wird. Im Sieden geschieht diese Verwandlung leicht und um so rascher, je concentrirter die Lösung ist. Das Salz ist unlöslich in Alkohol und sehr wenig löslich in wasserhaltigem Alkohol. In trockener Form zersetzt es sich einige Grade über + 100°. Sein Atomgewicht ist 4376,46.

Das *Kalksalz* trocknet zu einer amorphen Salzmasse ein. Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt schwierig.

Aetherschwefelsäure (Isäthionsäure), $AeS̈ + \dot{H}\dddot{S}$, wird erhalten, wenn man das Barytsalz der vorhergehenden Säure im Sieden zersetzt, wobei schwefelsaure Baryterde niederfällt, während die Aetherschwefelsäure aufgelöst bleibt. Die Zersetzung ist vollendet, wenn eine Probe von der Flüssigkeit

nicht mehr durch Schwefelsäure getrübt wird. Aber dazu ist ein anhaltendes Sieden erforderlich. Magnus schreibt als eine leichtere Bereitungsmethode vor, dass man die freie Aetherdoppelschwefelsäure mit Wasser kocht, sie dann mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, das gebildete schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt und das lösliche Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, oder dass man statt dessen mit kohlensaurem Baryt sättigt und das lösliche Barytsalz genau durch Schwefelsäure zersetzt.

Diese Säure kann jedoch auf eine weniger kostbare Weise erhalten werden, als nach den vorhergehenden Vorschriften, wenn man wasserfreie Schwefelsäure in einem Gefäfse durch Einsetzen in Eis abkühlt und dann tropfenweise und mit der Vorsicht, dass sich die Masse nicht erwärmt, mit wasserfreiem Alkohol oder am besten mit Aether vermischt, bis sich die Schwefelsäure aufgelöst hat. Diese Lösung wird dann tropfenweise und unter Umrühren in Wasser getropft, wodurch man eine saure Flüssigkeit bekommt, welche freie Schwefelsäure, zweifach-schwefelsaures Aethyloxyd und Aetherdoppelschwefelsäure enthält. Wird sie nun gekocht, so werden die beiden letzteren zerstört, so dass, wenn sich aller Alkohol und Aether durch das Kochen verflüchtigt haben, ein Gemenge von freier Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure in dem Wasser aufgelöst übrig bleibt. Da sich die Aetherschwefelsäure durch das Kochen nicht verändert, so ist es am besten, dieses Kochen lange Zeit fortzusetzen, damit die anderen Säuren sicher zerstört werden. Die Flüssigkeit wird dann mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt, zur Trockne verdunstet und das Salz in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus es sich beim Erkalten dem gröfsten Theil nach wieder abscheidet.

Aus der Lösung dieses Salzes in Wasser kann die Baryterde genau durch Schwefelsäure ausgefällt werden, worauf man die Flüssigkeit bis zur Dicke eines Syrups verdunstet, welcher sehr gut eine Erhitzung bis zu + 150° verträgt, ohne dadurch zersetzt zu werden. Aber darüber hinaus fängt er an geschwärzt zu werden.

Ich habe schon angeführt, dass diese Säure vollkommen isomerisch ist mit zweifach-schwefelsaurem Aethyloxyd, und man hat alle Veranlassung zu vermuthen, dass der Unterschied zwischen ihnen darin besteht, dass das letztere das basische Aethyloxyd enthält, welches durch stärkere Basen ausgetrieben

werden kann, während dagegen die erstere eine Verbindung von Aether mit Schwefelsäure in Gestalt eines nicht abscheidbaren Paarlings ist.

Die Aetherschwefelsäure zeichnet sich durch eine gröfsere Beständigkeit aus, und sie lässt sich nicht zersetzen, weder durch Kochen mit Wasser, noch durch Lösungen von Alkalien im Ueberschuss. Sie schmeckt scharf sauer, kann nicht in fester Form erhalten werden, ist dickflüssig, treibt Kohlensäure aus kohlensauren Salzen aus und bildet mit allen bis jetzt angewandten Basen leicht lösliche Salze. Diese Salze vertragen in fester Form eine Erhitzung von + 300°, ohne dass sie zersetzt werden. Bei ihrer trockenen Destillation entwickelt sich weder Alkohol noch Weinöl, sondern der Aether und die damit verbundene Schwefelsäure zerstören sich einander, wobei die Masse verkohlt wird. Bei + 350° entwickeln sich schweflige Säure und nach Knoblauch riechende Producte, welche jedoch noch nicht so untersucht worden sind, dass man erfahren hätte, ob sie Verbindungen von Aethyl mit Schwefel enthalten, welche wohl diesen Geruch besitzen, der aber auch anderen Sulfureten von organischen Radicalen zukommt. Die Salze werden theils durch unmittelbare Sättigung der Säure, theils durch Zersetzung des Barytsalzes mit dem schwefelsauren Salze der Base erhalten.

Aetherschwefelsaures Kali (isäthionsaures Kali), $\dot{K}\dddot{S} + \dot{Ae}\dddot{S}$, krystallisirt aus der warm gesättigten Lösung bei dem langsamen Erkalten in durchsichtigen rhombischen Prismen oder breiten Blättern, ist in der Luft unveränderlich, schmilzt bei ungefähr + 300°, verliert nichts an Gewicht und fängt erst bei + 350° an sich zu zersetzen.

Aetherschwefelsaures Ammoniumoxyd, $\dot{Am}\dddot{S} + \dot{Ae}\dddot{S}$, krystallisirt leicht in grofsen, durchsichtigen, in der Luft unveränderlichen, schiefen rhombischen Prismen, ist sowohl in Wasser als in Alkohol leicht löslich; wird nicht beim Abdampfen sauer, schmilzt bei + 120°, ohne Zersetzung oder Gewichts-Veränderung.

Aetherschwefelsaure Baryterde, $\dot{Ba}\dddot{S} + \dot{Ae}\dddot{S}$, schiefst aus einer syrupdicken Lösung in gelinder Wärme in durchsichtigen, ziemlich grofsen, aber unregelmäfsigen Krystallen an. Bei rascher Abkühlung gesteht die Lösung zu einer Masse von sechsseitigen Blättern. In der Luft ist das Salz unveränderlich, und

nach gutem Austrocknen verliert es beim Erhitzen bis zu 300° nichts an Gewicht; es schmilzt dabei zu einer durchsichtigen, wieder krystallinisch erstarrenden Masse. Bei noch höherer Temperatur fängt es an zersetzt zu werden, indem es sich wie gebrannter Alaun aufbläht. In Wasser ist es sehr leicht löslich, aber schwer löslich in Alkohol, welcher dasselbe aus seiner concentrirten wässerigen Lösung pulverförmig fällt. Ist diese Lösung frei von ätherdoppelschwefelsaurem Baryt, so lässt sie sich beliebig lange kochen ohne Bildung von schwefelsaurem Baryt.

Aetherschwefelsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\,\dddot{S} + \dot{Ae}\,\dddot{S}$, krystallisirt leicht in harten, sternförmig gruppirten Nadeln.

Aetherschwefelsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\,\dddot{S} + \dot{Ae}\,\dddot{S}$, krystallisirt aus einer syrupdicken Lösung in meergrünen, regulären Octaëdern, unveränderlich in der Luft und im leeren Raum über Schwefelsäure. Zwischen 120° und 130° verlieren sie 10 Proc. oder 2 At. Wasser und werden dabei milchweifs und undurchsichtig.

Aetherschwefelsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\,\dddot{S} + \dot{Ae}\,\dddot{S}$, ist leicht löslich und krystallisirt in breiten glänzenden Blättern.

Problematische gepaarte Schwefelsäure. Liebig erhielt bei der Bereitung von Aetherschwefelsäure aus wasserfreier Schwefelsäure mit Aether nach der Sättigung der Säure mit kohlensaurem Baryt aufser dem ätherschwefelsauren Baryt ein viel schwerer lösliches Barytsalz. Er setzte in eine bis zu 0° abgekühlte Flasche, welche wasserfreie Schwefelsäure enthielt, ein Glasrohr, worin sich wasserfreier Aether befand. Der Aether absorbirte das Gas von der Säure und wurde dadurch zuletzt so dick wie ein Syrup. Dieser Syrup wurde mit seinem gleichen Volum Aether verdünnt und diese Flüssigkeit in ihr vierfaches Volum Wasser getropft. Bei dieser wechselseitigen Wirkung entwickelt sich schweflige Säure, durch deren Bildung eine Veränderung in dem Verhältnisse zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff im Aether vorgehen muss, wovon aber das Product ebenfalls eine gepaarte Schwefelsäure hervorbringt. Die Wasserlösung wird gekocht, bis alle Spuren von schwefliger Säure und Aether verschwunden sind, wozu drei Stunden erforderlich sein können, während dessen das fortgehende Wasser ersetzt wird. Die Flüssigkeit färbt sich dabei gewöhnlich braun. Man sättigt sie mit kohlensaurer Baryterde und verdunstet die filtrirte Flüssigkeit bis zur Hälfte, wobei sich ein schwerlösli-

cheres Barytsalz absetzt, von dem sich noch mehr beim Erkalten abscheidet. Die Flüssigkeit wird dann mit ihrem gleichen Volum Alkohol verdünnt, welche noch mehr von diesem Salze niederschlägt. Der ätherschwefelsaure Baryt bleibt in der Lösung zurück. Das gefällte Salz wird mit Alkohol abgewaschen und dann in siedendem Wasser aufgelöst, woraus es beim Erkalten in rechtwinkligen vierseitigen Blättern anschiefst. Es bedarf zu seiner Auflösung 40 Thle. siedendes Wasser und ist unlöslich selbst in wasserhaltigem Alkohol. Es ist wasserfrei und giebt bei der trockenen Destillation Wasser, schweflige Säure, Schwefel, und in der Retorte bleibt durch Kohle geschwärzter schwefelsaurer Baryt zurück.

Nach Redtenbacher's Analyse besteht es aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	1	3,463
Wasserstoff	6	1,726
Sauerstoff	1	4,610
Schwefelsäure	1	23,082
Schwefelsaurer Baryterde	1	67,119

entsprechend der Formel $\dot{B}a\ddot{S} + CH^6O\ddot{S}$. Redtenbacher stellt dafür die Formel $\dot{B}a\ddot{S} + CH^2\ddot{S} + 2\dot{H}$ auf, aber das Salz ist, nach Liebig's Angabe, wasserfrei oder es lässt sich wenigstens in der Wärme kein Wasser daraus abscheiden.

Liebig fand, dass die durch Schwefelsäure abgeschiedene Säure sehr sauer ist und dass sie das Sieden verträgt. Ein anderes Salz, als das Barytsalz, ist damit nicht dargestellt worden. Liebig schlug vor, die Säure *Methionsäure* zu nennen, ein Name, der nicht beibehalten werden kann, weil er nothwendig auf die Idee einer Methylverbindung führt, wozu sie jedoch nur die halbe Quantität von dem dazu erforderlichen Kohlenstoff enthält.

Schwefligsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\ddot{S}$, ist 1846 von Ebelmen und Bouquet entdeckt worden. Es wird erhalten, wenn man wasserfreien Alkohol in kleinen Portionen nach einander zu Chlorschwefel, der in einer tubulirten Retorte enthalten ist, tropfen lässt. Dabei entwickelt sich Wärme und es wird eine Menge Salzsäuregas entwickelt. Es ist gleichgültig, ob der Chlorschwefel völlig mit Chlor gesättigt ist oder nicht, da sich ein Ueberschuss von Schwefel abscheidet. Wenn dann so viel Alkohol hinzugekommen ist, dass kein unzersetztes Schwefel-

chlorid mehr übrig ist, so wird die Flüssigkeit der Destillation unterworfen, wobei sie erst bei + 80° in's Sieden kommt, indem sich in der Vorlage ein salzsäurehaltiger Alkohol ansammelt. Darauf erhöht sich der Siedepunkt rasch, das Liquidum färbt sich rothbraun und der abgeschiedene Schwefel schmilzt. Sobald der Siedepunkt + 150° übersteigt, wird die Vorlage gewechselt und was zwischen + 150° und + 170° übergeht aufgesammelt. In der Retorte bleibt geschmolzener Schwefel zurück.

Das letztere Destillat wird ein Paar Mal rectificirt, wobei das zuerst und zuletzt übergehende besonders aufgefangen wird. Die mittlere Portion ist das schwefligsaure Aethyloxyd, welches, wenn es völlig rein erhalten worden ist, seinen Siedepunkt bei + 160° hat.

Es ist eine farblose, klare Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen ätherartigen Geruch hat, der an Oleum Menthae erinnert. Der Geschmack ist anfangs kühlend, darauf brennend und zuletzt an schweflige Säure erinnernd. Sein specifisches Gewicht ist 1,106 bei 0° und 1,085 bei + 16°. Der Siedepunkt ist, wie angeführt wurde, + 160°. Es lässt sich nur schwierig entzünden und verbrennt nicht eher, als bis es warm geworden ist, mit bläulicher Flamme und einem starken Geruch nach schwefliger Säure. Mit Alkohol lässt es sich nach allen Verhältnissen mischen und wird durch Wasser daraus wieder abgeschieden, von dem es jedoch bald in schweflige Säure und in Alkohol zersetzt wird. Die Feuchtigkeit der Luft bringt dieselbe Zersetzung hervor und Kalihydrat bewirkt sie sogleich. Es besteht, nach Ebelmen's und Bouquet's Analysen, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	4	34,793		
Wasserstoff .	10	7,225	Aethyloxyd . .	53,597
Schwefel . .	1	23,245	Schwefliger Säure	46,403
Sauerstoff . .	3	34,737		

Atomgewicht = 863,63 . $C^4H^{10}O + SO^2$. Sein specifisches Gewicht in Gasform wurde durch Versuche = 4,78 gefunden. Wenn sich 2 Vol. Aethyloxydgas und 2 Vol. schwefligsaures Gas (beide 1 At. entsprechend) einander in der Verbindung zu 2 Vol. condensirt haben, so wiegt es nach der Rechnung 4,7732.

Die Bildung dieser Aetherart ist nicht so klar ermittelt worden, wie man wünschen möchte. Wenn 1 At. Alkohol auf

Schwefelchlorid wirkt, so dass Salzsäure und schweflige Säure gebildet werden, so entstehen 1 At. Aethyloxyd, 1 Aequivalent Salzsäure und $\frac{1}{2}$ At. schweflige Säure, woraus also folgt, dass für jedes Atom Schwefelchlorid, $S€l^2$, welches sich in schweflige Säure verwandelt, 2 At. Alkohol in Aether verwandelt werden müssen, um 1 At. schweflige Säure zu bilden, die sich nur mit dem einen Atom von den beiden hervorgebrachten Atomen Aethyloxyd vereinigen kann. Wozu das zweite Atom davon angewandt worden ist, geben die Versuche nicht an. Von den zwei Aequivalenten Salzsäure, welche zugleich gebildet werden, kann das eine allerdings 1 At. von dem flüchtigen Aethylchlorür hervorgebracht haben, wodurch die Verwandlung leicht verstanden wird. Aber die Versuche geben keine solche reichliche Bildung von Aethylchlorür an, und es bleibt hier unentschieden, ob nicht das Aethyloxyd zur Bildung der gefärbten und weniger flüchtigen Producte, z. B. zu Aethylsulfuret, verwandt worden ist.

Salpetersaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\ddot{\ddot{N}}$. Diese Verbindung suchte man lange Zeit vergebens hervorzubringen, ohne dass jemals etwas anderes als salpetrigsaures Aethyloxyd erhalten wurde, bis es Millon 1843 glückte sie darzustellen. Die Zersetzung der Salpetersäure tritt leichter und eher ein, als in der Temperatur, worin ihr katalytischer Einfluss beginnt. Millon wandte die Erfahrung an, dass Urenoxyd-Ammoniak (Harnstoff), wenn man es mit einer Salpetersäure vermischt, welche salpetrige Säure enthält, die letztere Säure zersetzt und sich selbst zerstört, so lange noch salpetrige Säure übrig ist, worauf sich die Salpetersäure mit dem noch unzerstörten Theile von dem Urenoxyd-Ammoniak zu einem Salz vereinigt. Er versuchte daher, Alkohol mit Salpetersäure zu vermischen und vor dem Erhitzen salpetersaures Urenoxyd-Ammoniumoxyd zuzusetzen, welches alle salpetrige Säure in dem Augenblicke ihrer Bildung zerstören sollte, was dann auch glückte.

Millon's Vorschrift ist folgende: Man vermischt Salpetersäure von 1,401 specif. Gewicht, welche frei von salpetriger Säure und von Salzsäure ist, mit einem gleichen Gewicht Alkohol von 0,835 specif. Gewicht, z. B. 60 bis 70 Grammen von jedem, und löst darin 1 bis 2 Grammen salpetersaures Urenoxyd-Ammoniumoxyd auf, welches nicht farblos zu sein braucht, aber welches keine Chlorverbindung enthalten darf. Eine grö-

fsere Menge als 150 Grammen von diesem Gemisch dürfen, nach Millon's Angabe, nicht angewandt werden. Man destillirt davon in gelinder Wärme 7/8 Thle. ab und unterbricht die Destillation, wenn ungefähr noch 1/8 zurück ist. Die Destillation geschieht ruhig. Zuerst kommt Alkohol, darauf ein Gemenge von diesem mit Aether, und darauf nur Aether, welcher in der bereits übergegangenen Flüssigkeit untersinkt. Wenn noch 1/8 zurück ist, so wird die Retorte von dem Feuer genommen, weil dieser Rückstand von der Säure nun so concentrirt geworden ist, dass leicht eine tumultuarische Zersetzung entsteht. Anstatt dessen kann man noch eine kleinere Portion Alkohol zusetzen und durch eine damit weiter fortgesetzte Destillation noch mehr Aether erhalten.

Das Destillat enthält Alkohol und Salpetersäure, gemengt mit dem Aether. Man schüttelt es mit einer Lösung von wenig Kalihydrat in Wasser, darauf mit reinem Wasser, welches wieder abgeschieden wird. Dann lässt man den Aether 48 Stunden lang über geschmolzenem Chlorcalcium stehen und rectificirt ihn nun für sich.

Das salpetersaure Aethyloxyd ist farblos, riecht eigenthümlich, ätherartig angenehm, aber nicht dem salpetrigsauren Aethyloxyd ähnlich, und es hat einen süfslichen, brennenden, hintennach etwas bitteren Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist 1,112 bei + 17°; sein Siedepunkt + 85°. Es lässt sich entzünden und verbrennt dann mit weifser Flamme. Auch kann der Dampf davon ruhig entzündet werden, aber hat er eine gewisse höhere Temperatur, so explodirt er auf Kosten der Salpetersäure, wenn man ihn dann anzündet. Als Millon das specifische Gewicht des Gases bestimmen und zu diesem Zweck die ausgezogene Oeffnung des Ballons zuschmelzen wollte, explodirte es. Es besteht, nach Millon, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . . .	4	26,406		
Wasserstoff . . .	10	5,484	Aethyloxyd	40,677
Stickstoff . . .	2	15,384	Salpetersäure	59,323
Sauerstoff . . .	6	52,726		

Atomgewicht = 1137,94 . $C^4H^{10}O + N^2O^5$. Es wird nicht durch Kali zersetzt, wenn dieses in Wasser aufgelöst ist, aber durch Behandlung mit einer Lösung von Kali in Alkohol wird es zersetzt und Salpeter gebildet. Sein Verhalten gegen Am-

moniak, als Gas, oder in Wasser oder in Alkohol ist noch zu untersuchen übrig, in Bezug auf die Hervorbringung des Amids von der Salpetersäure $= NH^2 + \dddot{N}$, welches wir bereits im gepaarten Zustande kennen gelernt haben. Concentrirte Schwefelsäure löst diesen Aether bis zu $1/4$ ihres Gewichts auf, aber bald nachher entwickelt die Lösung rothe Dämpfe, der Aether wird zerstört und die Masse geschwärzt. Durch Salpetersäure wird er zerstört und es scheint kein zweifach-salpetersaures Aethyloxyd zu existiren, gleichwie auch nicht Verbindungen von dem neutralen Aether mit salpetersauren Salzen. Salzsäure entwickelt damit Chlor und zerstört ihn. Eben so wirkt Chlorgas. Jod löst sich darin mit violetter Farbe auf, aber ohne auf die Zusammensetzung einzuwirken.

Salpetrigsaures Aethyloxyd (Salpeteräther, Salpeternaphta), $\dot{A}e\dddot{N}$. Die Art, wie dieser Aether aus Alkohol und Salpetersäure hervorgebracht wird, setzt gewöhnlich die Verwandtschaften der einfachen Bestandtheile in eine solche Wirksamkeit, dass sich Kohlensäure und Wasser bilden, bis die Säure zu salpetriger Säure reducirt ist, welche sich dann mit dem, durch die katalytische Kraft der Säure sich bildenden Aether vereinigt. Das salpetrigsaure Aethyloxyd ist 1681 von Kunckel entdeckt worden, aber nachher wieder in Vergessenheit gerathen, bis es im Jahr 1740 von Navier und Sebastiani von Neuem untersucht und beschrieben wurde.

Die gegenseitige Wirkung zwischen Salpetersäure und Alkohol ist im Allgemeinen sehr heftig und kann leicht bis zu Explosion und Entzündung gehen. Es ist deshalb ganz schwierig, durch Destillation eines Gemisches von beiden, salpetrigsaures Aethyloxyd zu erhalten, ohne dass sich bei einer erhöhten Temperatur, aufser dem Aether, nicht zugleich noch andere Producte in Menge bildeten. Man hat für die Bereitung dieser Aetherart sehr viele Methoden angegeben, von den folgende angeführt werden mögen:

1. Thénard schreibt vor, gleiche Theile Alkohol von 0,845, und Salpetersäure von 1,284 in einer geräumigen tubulirten Retorte kalt zu vermischen, und diese an einen aus fünf Flaschen bestehenden Woulf'schen Apparat, der durch Eis oder Schnee kalt zu erhalten ist, zu lutiren. Die erste Flasche ist leer, die anderen sind zur Hälfte mit einer gesättigten Koch-

salzauflösung gefüllt. Die Retorte wird nun mit wenigen Kohlen erwärmt, die man sogleich entfernt, sobald sich in der Masse Gasentwickelung zu zeigen anfängt. Sie erhitzt sich dann von selbst, so dass mitunter die Retorte von Zeit zu Zeit mit einem nassen Schwamm abgekühlt werden muss. Die Operation geht rasch vor sich, und ist beendigt, sobald das Kochen in der Retorte von selbst aufhört. In den Flaschen findet man nun den Aether angesammelt, den meisten in der ersten, und abnehmende Mengen in den folgenden. Die sämmtlichen Aetherportionen werden gesammelt und auf die unten anzuführende Weise gereinigt.

2. Buchholz schreibt vor, 16 Thle. Alkohol von 0,83 mit 5 Thln. Schwefelsäure von 1,85 und 8 Thln. geschmolzenem und grob zerstofsenem Salpeter zu vermischen, davon 12 Thle. abzudestilliren und das Destillat dann zu rectificiren.

3. Joseph Black hat eine Bereitungsmethode des salpetrigen Aethyloxyds angegeben, nach welcher man dieses kalt und ohne Destillation erhält, und welche, wenn sie richtig ausgeführt wird, eine reichlichere Ausbeute als irgend ein anderes Verfahren giebt.

Ich will sie so beschreiben, wie ich sie ausgeführt habe. In eine cylindrische Flasche giefst man 9 Thle. Alkohol von 0,83; vermittelst eines langen, bis auf den Boden der Flasche reichenden Trichters mit sehr feiner Oeffnung, lässt man unter den Alkohol 4 Thle. destillirtes Wasser fliefsen, mit der Vorsicht, dass sie sich nicht vermischen, und giefst hierauf, mit derselben Vorsicht, unter das Wasser 8 Thle. concentrirte und rauchende Salpetersäure, so dass die Flasche nun drei Schichten enthält, von welchen die unterste Säure, die mittlere Wasser und die oberste Alkohol ist. Die Flasche muss damit bis zu $\frac{4}{5}$ angefüllt, und muss wenigstens dreimal so hoch als weit sein, wenn nicht die Wasserschicht zu dünn werden soll. Die Flasche wird an einem temperirten Ort gestellt, dessen Wärme nicht $+ 15^0$ übersteigt, und so, dass sie nicht von der Stelle genommen zu werden braucht, nachdem einmal die Flüssigkeit eingefüllt ist. Die Oeffnung der Flasche wird durch einen Kork verschlossen, durch welchen eine gebogene feine Glasröhre geht, welche auf den Boden einer schmalen, zur Hälfte mit Alkohol gefüllten Flasche reicht. Säure und Alkohol begegnen sich allmälig im Wasser, welches sich anfangs gelinde

trübt, blau, dann grün und zuletzt klar und farblos wird. Es stellt sich eine schwache Gasentwickelung ein, die von einem eigenen, klingenden Laut begleitet ist. Anfangs entwickelt sich Kohlensäuregas, darauf kommt Stickoxydgas, dessen Menge zunimmt, während ersteres beständig abnimmt, ohne aber ganz aufzuhören. Die Flüssigkeiten vermischen sich nach und nach, so dass die Wasserschicht immer tiefer herunter kommt, und zuletzt bleiben nur zwei Schichten übrig, von welchen die eine obere gelb ist und aus salpetrigsaurem Aethyloxyd besteht, und die untere farblos und sauer ist. Zu Ende der Aetherbildung entwickelt sich, aufser den schon genannten Gasen, auch eine kleine Menge Stickoxydulgas. Die Menge dieser Gase ist nicht grofs, sie entweichen aber mit Aether gesättigt, weshalb sie durch den Alkohol geleitet werden, der den Aether aufnimmt und nachher zu einer neuen Aetherbereitung angewendet werden kann. Nach 48, höchstens 60, Stunden ist der Aether fertig; man öffnet die Flasche und hebt den Aether von der sauren Flüssigkeit ab. Bei dieser Operation erleiden der Alkohol und die Säure nur wenig andere Veränderung, als zur Aetherbildung erforderlich ist, während dagegen, bei der Destillation durch Wärme, die Salpetersäure zugleich einen zerstörenden Einfluss ausübt, wodurch die Ausbeute an Aether viel geringer ausfällt.

Nach Black soll man die Operation in einer starken, wohl zu verkorkenden Flasche vornehmen, in deren Kork, nach beendigter Operation, ein feines Loch, zum Entweichen der Gase, gebohrt werden sollte; hierdurch wird aber nichts gewonnen, denn der Aether verdunstet nun auf einmal mit den ausströmenden Gasen, und ist aufserdem nachher eine mit Gas gesättigte Flüssigkeit.

4. Gay-Lussac hat gezeigt, dass sich salpetrige Säure und Alkohol leicht zu dieser Aetherart vereinigen, wobei aber eine Schwierigkeit darin liegt, die salpetrige Säure dazu in einer dienlichen Form zu erhalten. Ich erinnere mich nicht, ob man salpetrigsaures Kali, welches leicht bereitet werden kann, mit Alkohol und Schwefelsäure zu destilliren versucht hat. Liebig hat dazu folgende Methode angegeben: In einer Retorte wird 1 Thl. Stärke mit 10 Thln. Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht erhitzt. Von dem Halse der Retorte wird ein rechtwinklig gebogenes, 24 bis 36 Zoll

langes Glasrohr durch einen dicht schliefsenden Kork auf den Boden einer tubulirten Flasche geführt. Das Rohr muss während der Operation mit feuchten Tüchern kühl gehalten werden. In der Flasche befindet sich ein Gemisch von 2 Thln. 85procentigem Alkohol und 1 Thl. Wasser. Die Flasche steht in einem Gefäfs, worin sie mit kaltem Wasser umgeben wird. Von der anderen Oeffnung der Flasche geht ein Glasrohr durch ein Kühlrohr und ist zur Aufnahme des Aethers mit einem gehörigen Recipienten versehen.

Die Stärke zersetzt die Salpetersäure in salpetrige Säure, welche sich verflüchtigt und in den wasserhaltigen Alkohol einströmt, der dadurch sogleich unter Entwickelung von Wärme in Aether verwandelt wird. Man muss ihn so kalt halten, dass seine Temperatur nicht $+ 17^0$ bis $+ 18^0$ übersteigt. Bei dieser Temperatur ist der neu gebildete Aether gasförmig und destillirt in einem ununterbrochenen Strome ab, so dass man in dem Recipienten eine Menge des Products erhält. Er enthält ein wenig Alkohol, der mit Wasser weggenommen werden kann, worauf man den abgegossenen Aether auf geschmolzenes Chlorcalcium giefst, um ihn von Wasser zu befreien.

5. Pedroni schreibt vor, 9 Thle. Alkohol (dessen Stärke nicht angegeben worden ist) mit 8 Thln. Schwefelsäure zu vermischen und darin 11 Thle. salpetersaures Ammoniumoxyd aufzulösen. Die Destillation soll dann ruhig und gleichmäfsig vor sich gehen, und über freiem Feuer vorgenommen werden können. Der Aether wird in einer Vorlage aufgefangen, welche mit eiskaltem Wasser abgekühlt erhalten wird. Er ist dann mit wenig Alkohol und Aldehyd gemengt, welche durch Schütteln mit schwacher Kalilauge weggenommen werden.

Das salpetrigsaure Aethloxyd ist gewöhnlich sauer und etwas alkoholhaltig und muss daher rectificirt werden. Dies geschieht am besten durch Schütteln mit einem gleichen Volum Wassers, wozu man etwas mehr kaustisches Kali, als zur Sättigung der freien Säure nöthig ist, gesetzt hat. Man nimmt dann den Aether ab und destillirt ihn über eine kleine Menge eines Gemenges von Chlorcalcium mit gebrannter Talkerde.

Das gereinigte salpetrigsaure Aethyloxyd hat eine blassgelbe Farbe, riecht ätherartig und zugleich nach reifen Reinette-Aepfeln, schmeckt süfslich, brennend und etwas nach Aepfeln. Sein specifisches Gewicht ist, nach Dumas und Boullay, bei

$+4^{0} = 0,886$. Bei $0^{m},76$ Barometerhöhe kocht es, nach Thénard, bei $+21^{0}$. Liebig glaubt jedoch, dass diese Angaben nicht zuverlässig seien. Bei der Bildung dieser Aetherart entsteht unvermeidlich immer Aldehyd, auf dessen Abscheidung man keine hinreichende Sorgfalt verwandt habe. Die Gegenwart desselben wird erkannt, wenn man den Aether mit einer Lösung von Kalihydrat in Wasser schüttelt. Der reine Aether verändert sich nicht dadurch, der Geruch bleibt unverändert und die Lauge bleibt farblos. Ist aber der Aether mit Aldehyd vermischt, so wird dieser von dem Kali aufgenommen und zersetzt, wobei Aldehydharz gebildet wird, welches die Lauge gelb oder braungelb färbt. Der von Aldehyd befreite und im Uebrigen reine Aether hat, nach Liebig, bei $+15^{0}$ ein specifisches Gewicht von 0,947 und den Siedepunkt bei $+16^{0},4$. Er ist leicht entzündlich und brennt mit klarer, weifser Flamme.

Das salpetrigsaures Aethyloxyd löst sich in geringer Menge ($^{1}/_{48}$) in Wasser, welche Auflösung in wenigen Tagen sauer wird, Salpetersäure und Zuckersäure enthält, aber eine gelbe Farbe behält, wenn auch aller Aether zerstört ist. Das salpetrigsaure Aethyloxyd löst Schwefel und Phosphor in geringer Menge auf, und verhält sich im Uebrigen wie Aether im Allgemeinen.

Mit Alkohol lässt es sich in allen Verhältnissen vermischen. Ein solches Gemische wird in der Medicin, unter dem Namen *Spiritus nitrico-aethereus*, oder sonst *Spiritus nitri dulcis*, angewendet. Nach der Vorschrift der schwedischen Pharmacopöe wird es so bereitet, dass man 4 Thle. Alkohol von 0,833 in einer geräumigen Retorte mit 1 Thl. rauchender Salpetersäure vermischt, und davon im Wasserbade 3 Thle. abdestillirt. Das Destillat wird, zur Entfernung der freien Säure, über gebrannte Magnesia oder besser über neutrales weinsaures Kali (welches durch die freie Säure in Weinstein verwandelt wird) destillirt, und das Destillat in damit angefüllten und verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Sein specif. Gewicht ist 0,850. Beim Aufbewahren zersetzt es sich weniger, als der reine Aether.

Duflos schreibt vor, 2 Thle. fein geriebenen Salpeter, 2 Thle. Schwefelsäure, mit Wasser bis zu 1,63 specif. Gewicht verdünnt, und 10 Thle. Alkohol von 95 Proc. Alkoholgehalt zusammen zu destilliren. Man hat eine stark abgekühlte tubulirte Vorlage anzuwenden, aus der man das Gas in Wasser ableitet, und setzt die Destillation bis fast zur Trockne fort.

Das Destillat wird durch Schütteln mit ein wenig trockenem Kalkhydrat von freier Säure befreit, und nachdem man es klar abgegossen hat, zur Befreiung von Wasser über 2 bis 3 Thle. gut getrockneter salpetersaurer Kalkerde destillirt. Bei dem Umdestilliren nimmt man den zuerst übergehenden Theil, der sauer ist, weg; er beträgt ungefähr $1/_{20}$ vom Volumen des angewandten Alkohols. Was dann kommt, hat ungefähr 0,81 specif. Gewicht. Es wird in eine wohl getrocknete Flasche gegossen und wohl verschlossen und geschützt vor Feuchtigkeit aufbewahrt. Es wird in diesem Zustande nicht sauer; sobald aber Feuchtigkeit hinzukommt, fängt es sogleich an sauer zu werden. Es verdunstet von getrocknetem Lackmuspapier, ohne dasselbe zu röthen; auf feuchtem Papier hinterlässt es einen rothen Flecken.

Dieser Aether ist von Dumas und Boullay analysirt worden und er besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	4	32,036	Aethyloxyd . .	49,351
Wasserstoff . .	10	6,653	Salpetrige Säure	50,649
Stickstoff . . .	2	18,664		
Sauerstoff. . .	4	42,647		

Atomgewicht = 937,94 . $C^4H^{10}O + N^2O^3$. Sein specifisches Gewicht in Gasform ist nach Versuchen = 2,627. Wenn sich 2 Vol. Aethyloxydgas und 2 Vol. Salpetrigsäuregas ohne Condensation zu 4 Vol. vereinigt haben, so wiegt das Gas nach der Rechnung = 2,6941.

Die Theorie der salpetrigsauren Aethyloxyd-Bildung bei den gewöhnlichen Operationen ist also, dass ein Theil des Alkohols zur Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure verwendet wird, wobei sich Kohlensäuregas entwickelt. Diese Einwirkung erstreckt sich gleichwohl nachher noch weiter, auch wenn keine Wärme angewendet wird, so dass eine Portion Säure zu Stickoxydgas und zuletzt zu Stickoxydulgas reducirt wird. Die Producte, welche sich bei der kalten Aetherbereitung (3) neben dem Aether bilden, sind Essigsäure, Zuckersäure und eine Spur von Oxalsäure, die in der sauren Flüssigkeit enthalten sind, auf der sich der Aether abgesetzt hat oder wovon er abdestillirt ist. Wird diese in der Kälte erhaltene Flüssigkeit nach Abscheidung des Aethers erhitzt, so giebt sie noch mehr Kohlensäure und Stickoxydgas, indem nämlich ein

Rückstand von Alkohol darin zersetzt wird, wobei sich nur die Menge der Oxalsäure vermehrt. Man hat vermuthet, das salpetrigsaure Aethyloxyd sei immer durch Essigäther verunreinigt, weil bei der Aetherbildung immer zugleich Acetylsäure erzeugt wird; dies ist jedoch wenigstens nicht mit dem, nach der Methode von Black erhaltenen, salpetrigsauren Aethyloxyd der Fall, denn wenn man es durch Behandlung mit Wasser und Kalkhydrat zersetzt, so bekommt man keine Spur von acetylsaurem Kalk.

Verwandlungen des salpetrigsauren Aethyloxyds. 1. *Durch höhere Temperatur.* Durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, giebt es, aufser den Producten von gewöhnlichem Aether, auch Stickoxydgas und Stickgas, nebst Cyanammonium.

2. *Auf Kosten von Luft und Wasser.* Das salpetrigsaure Aethyloxyd zersetzt sich allmälig von selbst, wobei es Stickoxydgas entwickelt und sauer wird; dies geht sehr schnell vor sich, wenn es über Wasser, und vorzüglich wenn es mit einer alkalischen Flüssigkeit stehen gelassen wird. In letzterem Falle findet man es oft schon nach weniger als einer Woche zerstört. Hierbei nimmt die Flüssigkeit oder die Base Zuckersäure und salpetrige Säure auf. Am besten lässt es sich in einer damit angefüllten Flasche aufbewahren, wenn es von allem Wasser befreit ist. Man giebt an, dass dieser Aether sich lange aufbewahren lasse, wenn man ihn mit Mangansuperoxyd vermischt, damit einige Wochen lang in Berührung lässt, und dann über reine Magnesia destillirt. Dies gründet sich auf die Vermuthung, dass das Stickoxyd, indem es sich auf Kosten der Luft oxydire, die Ursache der freien Säure im Aether sei, das man nun durch Braunstein in Säure verwandeln will, die nachher durch die Talkerde weggenommen wird. Wenn sich aber auch die Angabe, dass auf diese Weise das Sauerwerden des Aethers verhindert werde, bestätigen sollte, so ist es doch nicht blofs salpetrige Säure, welche die freie Säure im Aether ausmacht, sondern es ist hauptsächlich eine vegetabilische Säure, bei deren Bildung sich Stickstoffoxydgas entwickelt, das sich nachher durch die Luft höher oxydirt. Diese Säure hielt ich, als ich 1798 Versuche hierüber anstellte, für Aepfelsäure, gemäfs der Ansicht, die man damals von der aus Zucker mit Salpetersäure gebildeten Säure hatte, die wir aber jetzt für eine eigenthümliche Säure, die Zuckersäure, zu halten Ursache haben. Das

salpetrigsaure Aethyloxyd hat eine so grofse Neigung, diese Säure zu bilden, dass, wenn man es in kleinen Antheilen mit schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, die Auflösung von freiwerdendem Stickstoffoxydgas schwarz wird; und lässt man diese Auflösung, nachdem ihr durch Schütteln eine gewisse Portion Aether beigemischt worden ist, 12 Stunden lang stehen, so findet man auf dem Boden einen starken Absatz von basisch zuckersaurem Eisenoxyd. Lässt man den Aether mit Kalkmilch in einem Gefäfs mit Gasentwickelungsröhre zusammenstehen, so verschwindet der Aether allmälig, es entwickelt sich Stickstoffoxydgas, das ungelöste Kalkhydrat färbt sich gelb, und die Flüssigkeit enthält nun zuckersauren und salpetersauren Kalk, ohne Spur von acetylsaurem Kalk.

3. Durch *Kalihydrat.* Man kann den Aether damit schütteln und einige Stunden in Berührung stehen lassen, ohne dass sie besonders auf einander einwirken. Eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol bringt dagegen sogleich salpetrigsaures Kali und Alkohol hervor.

Phosphorsaures Aethyloxyd scheint nicht existiren zu können. Die Phosphorsäure katalysirt allerdings den Alkohol, aber sie scheint damit sogleich die neutrale Modification davon, nämlich den Aether, hervorzubringen, welchen sie als Paarling aufnimmt und dann nicht anders wieder abgiebt, als durch Zerstörung. Dadurch entsteht eine gepaarte Phosphorsäure, welche wir nennen

Aetherphosphorsäure (Weinphosphorsäure), $\dot{H}^2\dot{\ddot{P}} + \dot{A}e$. Sie wurde von Lassaigne entdeckt. Die ausführliche Untersuchung derselben verdanken wir jedoch Pelouze, dessen Resultate nachher von Liebig weiter bestätigt wurden. Dieser saure Körper wird, nach Pelouze, auf folgende Weise bereitet: 100 Gr. Alkohol von 95 Proc. und 100 Thln. Phosphorsäure, so concentrirt, dass sie einen dicken Syrup bildet, werden mit einander vermischt, bis zu $+80^0$ erhitzt, einige Minuten lang in dieser Temperatur erhalten, und dann 24 Stunden stehen gelassen. Alsdann wird das Gemische mit dem 7 bis 8fachen Volumen Wassers verdünnt, mit geschlämmtem kohlensauren Baryt gesättigt, zur Abscheidung des Alkohols gekocht, bis zu $+70^0$ abgekühlt und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt ein farbloses Salz, welches phosphorsaure Aethyloxyd-Baryterde ist. Dasselbe wird in Wasser aufgelöst und durch Schwefel-

säure zersetzt. 100 Thle. des krystallisirten Salzes erfordern, um geradeauf zersetzt zu werden, 25⅓ Thl. concentrirter Schwefelsäure. Nachdem der schwefelsaure Baryt abfiltrirt ist, wird die Säure abgedampft, zuerst auf einer Sandkapelle, nachher im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Man erhält sie nicht concentrirter, als bis zur Consistenz eines dicken Oels; sie concentrirt sich dann nicht weiter, zersetzt sich aber auch nicht, wenn sie nicht stark erhitzt wird. Auch kann sie erhalten werden, wenn das Bleioxyd-Doppelsalz, ein in Wasser sehr schwer lösliches Salz, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird.

Die Aetherphosphorsäure, so concentrirt, ist scharf sauer und nach allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Ihre verdünnte Lösung in Wasser lässt sich kochen; die concentrirte wird zersetzt, indem sich zuerst ein Gemische von Alkohol und Aether und darauf Kohlenwasserstoffgas und Weinöl entwickeln und die Säure von Kohle geschwärzt wird. Aus einer so concentrirten Lösung, dass sie zersetzt zu werden anfängt, erhält man zuweilen kleine, glänzende Krystalle, welche die Verbindung in fester Form zu sein scheinen. Eine Verschiedenheit dieser Säure nach den ungleichen isomerischen Modificationen der zu ihrer Bereitung angewandten Phosphorsäure, konnte nicht entdeckt werden. Sie fällt stets das Eiweifs. Die Aetherphosphorsäure bildet sich fast gleich leicht und in gleicher Menge in der Kälte wie im Kochen, und von 4 Thln. Phosphorsäure wurde nur 1 Thl. in Aetherphosphorsäure verwandelt erhalten. Dies beruht jedoch wahrscheinlich darauf, dass Pelouze eine zu wasserhaltige Säure und keinen wasserfreien Alkohol anwandte. Wenn das specifische Gewicht der Phosphorsäure 1,2 ist, so kann keine Aetherphosphorsäure hervorgebracht werden.

Die Zusammensetzung dieser Säure ist von Pelouze durch die Analyse ihrer wasserfreien Salze ausgemittelt worden. Sie besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	4	22,177
Wasserstoff . .	10	4,605
Sauerstoff . .	1	7,381
Phosphorsäure .	1	65,837

Atomgewicht = 1354,94 . $C^4H^{10}O + \dddot{\dot{P}}$. Sie besteht also aus 1 At. von jedem. Aber das Aetheratom vermindert nicht

die Sättigungscapacität der Säure, und diese bildet ihre Salze, gleichwie in freier Form, mit 2 At. Basis. Dass sie Eiweifs fällt, scheint auszuweisen, dass sie ^{b}Phosphorsäure enthält. Die Formel für die wasserhaltige Säure muss dann $\dot{H}^2\ddot{\bar{P}} + \dot{A}e$ sein. Ihre Eigenschaft, im verdünnten Zustande durch Kochen sowohl Alkohol als auch Aether abzuscheiden, beweist eigentlich nichts Sicheres über die Modification des Aethyloxyds darin. Inzwischen ist es gewiss, dass Aethyloxydverbindungen, welche durch Wasser in Temperaturen zersetzt werden, die nicht höher sind, niemals Aether, sondern Alkohol geben. Beim Kochen mit Kali im Ueberschuss wird sie nicht zersetzt, woraus folgt, dass die Modification des Aethyloxyds, welche darin enthalten ist, nicht darin als Basis, sondern als Paarling vorkommt.

Die ätherphosphorsauren Salze bereitet man am besten durch Zersetzung des Barytsalzes mit den Sulfaten anderer Basen, oder, wo dies nicht möglich ist, durch Sättigung der freien Säure mit einer kohlensauren Base. Es sind noch keine Versuche darüber angestellt, ob sie saure oder basische Salze bildet, wiewohl deren Existens sehr wahrscheinlich ist. Beim Erhitzen für sich geben die ätherphosphorsauren Salze keinen Aether, bis zu der Temperatur, wobei der Aether zersetzt wird und Producte der trockenen Destillation giebt. Wird aber das Salz vorher mit Kalihydrat gemengt, so bekommt man bei einer gewissen Temperatur theils Aether, theils Alkohol, und es bleibt ein basisches phosphorsaures Salz zurück.

Aetherphosphorsaures Kali, $\dot{K}^2\ddot{\bar{P}} + \dot{A}e$, ist ein in Wasser so leicht lösliches Salz, dass es nur schwer in Krystallen zu erhalten ist. Beim gelinden Erwärmen schmilzt es in seinem Krystallwasser.

Aetherphosphorsaures Natron, $\dot{N}a^2\ddot{\bar{P}} + \dot{A}e$, verhält sich eben so.

Aetherphosphorsaure Baryterde, $\dot{B}a^2\ddot{\bar{P}} + \dot{A}e$, krystallisirt in farblosen, 6seitigen Tafeln, ist geruchlos und schmeckt wie die Barytsalze. Seine Löslichkeit in Wasser ist am gröfsten bei + 40°, wo 100 Thle. Wasser 9,36 Thle. Salz aufnehmen. Seine ungleiche Löslichkeit bei ungleichen Temperaturen ist folgende, wobei 100 Thle. Wasser angenommen sind.

Temp.	0°	5°	20°	40°	50°	55°	60°	80°	100°
Salz	3,40	3,30	6,72	9,36	7,96	8,87	8,08	4,49	2,80

Daraus folgt, dass wenn eine bei + 40° gesättigte Lösung zum Sieden erhitzt wird, der gröfste Theil des Salzes niederfällt, und dieses enthält dann dieselbe Menge Krystallwasser wie das bei gewöhnlichen Temperaturen krystallisirte Salz. Diese Quantität ist 30,575 Proc., was ein wenig mehr als 13, aber nicht 14 At. ausmacht. Wir haben schon im Vorhergehenden, S. 474, gesehen, dass glycerinphosphorsaurer Baryt dieselbe Eigenschaft besitzt, aus seiner in der Kälte gesättigten Lösung im Sieden niederzufallen. In der Luft verwittert das Salz und bekommt ein perlmutterartiges Aussehen, jedoch geht nicht der ganze Wassergehalt ohne Hülfe von Wärme fort. In Alkohol und Aether ist das Salz unlöslich. Es verträgt fast Glühhitze, ehe es zerstört wird, wodurch seine Zusammensetzung mit grofser Sicherheit zu bestimmen war.

Aetherphosphorsaure Strontianerde, $\dot{Sr}^2\dddot{\overline{P}} + \dot{Ae}$, krystallisirt schwer, ist in lauem Wasser löslicher als in siedendheifsem.

Aetherphosphorsaure Kalkerde, $\dot{Ca}^2\dddot{\overline{P}} + \dot{Ae}$, ist so schwer löslich, dass sie sich niederschlägt, und zwar in sehr glänzenden Schuppen. Sie enthält Krystallwasser.

Aetherphosphorsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}^2\dddot{\overline{P}} + \dot{Ae}$, ist das unlöslichste von allen diesen Salzen. Es enthält kein Wasser.

Aetherphosphorsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}^2\dddot{\overline{P}} + \dot{Ae}$, gleicht im Ansehen und in der Schwerlöslichkeit dem Kalksalz und enthält Krystallwasser.

Phosphorigsaures Aethyloxyd konnte nicht in freier und isolirter Gestalt hervorgebracht werden, sondern nur in Verbindung mit wasserhaltiger phosphoriger Säure oder mit einem phosphorigsauren Salz.

Zweifach-phosphorigsaures Aethyloxyd, $\dot{Ae}^2\ddot{\overline{P}} + \dot{H}^2\ddot{\overline{P}}$, ist von Wurtz entdeckt und untersucht worden. Es wird auf folgende Weise erhalten: Man giefst Alkohol von 0,833 specif. Gew. in ein Gefäfs, welches mit einem Kältegemisch umgeben werden kann, und tropft Phosphorchlorid mit der Vorsicht hinein, dass keine Erwärmung stattfindet. Die Lösung enthält dann Salzsäure, Aethylchlorür, zweifach - phosphorigsaures Aethyloxyd und freie phosphorige Säure. Das Liquidum wird zuerst in gelinder Wärme verdunstet, bis sich das Aethylchlorür und der gröfste Theil von der Salzsäure verflüchtigt

haben. Darauf verdunstet man es im luftleeren Raume über Schwefelsäure, neben die man ein Gefäfs mit ungelöschtem Kalk gestellt hat zur Aufnahme der Salzsäure. Der zuletzt übrig bleibende Syrup wird mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd gesättigt, worauf die Flüssigkeit filtrirt und im luftleeren Raume bis zur Trockne verdunstet wird. Das erhaltene Barytsalz wird in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, um eingemengtes Chlorbarium abzuscheiden, aber das Bleisalz in Alkohol von 0,833 specif. Gew., welches Chlorblei ungelöst zurücklässt. Die Lösungen der Salze werden dann wieder im luftleeren Raume verdunstet. Aus der Lösung des Barytsalzes wird die Baryterde genau durch Schwefelsäure, und aus dem Bleisalze das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, worauf man das zweifach-phosphorigsaure Aethyloxyd in der Flüssigkeit aufgelöst hat. Dasselbe hat jedock keinen grofsen Bestand und verträgt nur schwierig concentrirt zu werden, indem es sich in Alkohol und in phosphorige Säure zersetzt Dagegen erhält es sich besser, wenn man es mit Basen sättigt zu Doppelsalzen, welche in fester Form erhalten werden können. Es besteht, nach Wurtz's Analyse des Barytsalzes, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	8	23,708
Wasserstoff	24	5,908
Sauerstoff	4	15,781
Phosphoriger Säure .	2	54,603

Atomgewicht = 2534,80. $\dot{\text{A}}\text{e}^2\dddot{\bar{\text{P}}} + \dot{\bar{\text{H}}}^2\dddot{\bar{\text{P}}}$. Hierbei ist die Bemerkung zu machen, dass die in die Formel aufgenommenen 2 At. Wasser auch in die Verbindung mit Salzen eintreten. Es ist nämlich bekannt, dass die phosphorige Säure, gleichwie die Phosphorsäure, in ihren neutralen Salzen auf 1 At. Säure 2 At. Basis und 1 At. Wasser aufnimmt, welches letztere sich nicht eher als in einer sehr hohen Temperatur daraus entfernen lässt. Diese Temperatur ist so hoch, dass die phosphorige Säure dadurch auf Kosten des Wassers zerstört wird, weshalb dieses Wasseratom nicht daraus entfernt werden kann, am allerwenigsten bei einer so leicht zerstörbaren Basis, wie das Aethyloxyd. Daraus folgt für die Doppelsalze des phosphorigsauren Aethyloxyd die Formel $\dot{\text{R}}^2\dddot{\bar{\text{P}}}\dot{\bar{\text{H}}} + \dot{\text{A}}\text{e}^2\dddot{\bar{\text{P}}}\dot{\bar{\text{H}}}$.

Phosphorigsaures Aethyloxyd-Kali, $\dot{\text{K}}^2\dddot{\bar{\text{P}}}\dot{\bar{\text{H}}} + \dot{\text{A}}\text{e}^2\dddot{\bar{\text{P}}}\dot{\bar{\text{H}}}$, ist

zerfliefslich und bildet einen Syrup, welcher im luftleeren Raume nicht bis zur Trockne gebracht werden kann.

Phosphorigsaure Aethyloxyd-Baryterde trocknet zu einer weifsen, amorphen, zerfliefslichen Masse ein, die sich in Wasser und in Alkohol auflöst. Aus dem letzteren wird sie durch Aether niedergeschlagen. In trockener Form verändert sie sich nicht in der Luft, aber in einer concentrirten Lösung fängt sie bald an, sauer zu werden, das Aethyloxyd wird in Alkohol verwandelt, während zweifach-phosphorigsaure Baryterde daraus anschiefst. Bei der trockenen Destillation giebt dieses Salz zuerst flüchtige brennbare Stoffe, darauf Phosphorwasserstoff, während eine rothe Masse zurückbleibt, welche phosphorsaurer Baryt zu sein scheint, gefärbt durch Phosphoroxyd.

Phosphorigsaures Aethyloxyd-Bleioxyd schiefst in glänzenden Schuppen an, welche sich fettig anfühlen und nicht in der Luft verändern. Es ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, aber nicht löslich in Aether, der es aus Alkohol niederschlägt.

Phosphorigsaures Aethyloxyd-Kupferoxyd krystallisirt nicht, sondern es trocknet zu einer weichen, blauen, zsrfliefslichen Masse ein, aus deren Auflösung sich das Kupfer allmälig metallisch absetzt.

Phosphoroxyd-Aethyloxyd (?). Le Verrier fand, dass, wenn man Phosphoroxyd mit Aether kocht, sich das Oxyd mit dem Aether vereinigt und damit ein dunkles pomeranzengelbes Pulver bildet, worin er 90,3 Proc. Phosphoroxyd und 9,7 Proc. Aether oder die Bestandtheile davon fand, was der Formel $\dot{A}e + 5P^2O$ entspricht, welche aber nicht grofse Wahrscheinlichkeit für sich hat. Die Verbindung wird nicht durch Kochen mit Wasser zersetzt. Beim Trocknen in der Luft giebt sie einen leuchtenden Schein, aber trocken leuchtet sie nicht eher, als bei $+ 150^0$, wobei sie nach Phosphorwasserstoff riecht. Lässt man sie in der Luft liegen, so verwandelt sich der Phosphor in Phosphorsäure, welche zerfliefst, mit Zurücklassung von Kohle und eines rothen Körpers. Durch Erhitzen entzündet, brennt sie wie Phosphor, aber die zurückbleibende Phosphorsäure ist durch Kohle geschwärzt. Sie vereinigt sich auch mit Alkali, aber die Verbindung damit ist nicht untersucht worden. Eine ähnliche Verbindung soll auch erhalten werden, wenn man Schwefelsäure mit 80procentigem Alkohol schüttelt,

bis dieser nichts mehr auflöst. Aus der erhaltenen Lösung scheidet Wasser dann einen weifsen Körper ab, der die Flüssigkeit milchig macht. Im Sonnenschein fällt ein orangegelber Körper daraus nieder, welcher ebenfalls Phosphoroxyd-Aethyloxyd sein könnte. Eine Lösung von 16 Thln. Phosphor in 1 Thl. Kohlensulfid bildet, wenn sie unter Aether 10 bis 12 Tage lang dem Sonnenschein ausgesetzt gewesen ist, eine pomeranzengelbe Kruste, die denselben Körper enthalten möchte.

Ueberchlorsaures Aethyloxyd, $\dot{\mathrm{Ae}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{Cl}}}$. Wöhler und Weppen haben dargelegt, dass höchst concentrirte Ueberchlorsäure, wenn man sie mit ihrer doppelten Gewichtsmenge Alkohol von 90 Proc. destillirt, diesen in gewöhnlichen Aether verwandelt, aber ohne dabei zweifach-überchlorsaures Aethyloxyd in dem Rückstande zu bilden. Wird die Destillation zu weit fortgesetzt, so schwärzt sich die Säure, ohne dass sie im Uebrigen zersetzt wird, und nach einem neuen Zusatz von Alkohol giebt sie bei der Destillation wiederum Aether.

Ungeachtet dieser Erfahrung giebt die Ueberchlorsäure mit dem Aethyloxyd eine neutrale Verbindung, die auf einem Umwege erhalten werden kann. Sie ist von Clarke Hare und Martin Boyé entdeckt worden. Aber diese Aetherart ist wegen ihrer gewaltsamen Explosion, welche oft ohne bemerkbare Veranlassung eintritt, ein gefährliches Präparat.

Sie wird erhalten, wenn man 70, höchstens 90 Gran trockenes schwefelsaures Aethyloxyd-Kali mit einer gleichen Gewichtsmenge von Wasser wohl befreiter überchlorsaurer Baryterde vermischt. Man reibt sie in einem Mörser sehr genau zusammen und bringt sie in eine kleine Retorte, die sich mit einer Abkühlungsanstalt, die mit Eis umgeben ist, in Verbindung befindet, und in eine kleine Vorlage mündet, z. B. in ein an einem Ende zugeblasenes Glasrohr, welches ebenfalls mit Eis umgeben wird. Die Destillation geschieht aus einem Oelbade. Erst nachdem das Bad über + 100° hat, beginnt die Entwickelung des Aethers, worauf die Temperatur allmälig erhöht wird, aber + 170° nicht übersteigen darf, und geschieht die Erhöhung der Temperatur recht vorsichtig und langsam, so ist noch unter + 170° aller Aether gebildet und überdestillirt. Wiewohl bei der Destillation keine besondere Gefahr stattfindet, wenn die angegebene Temperatur gehörig beob-

achtet wird, so muss doch der Destillations-Apparat mit Schirmen umgeben werden, und der Arbeiter muss sich mit einer Maske, mit einer Brille von starkem Glase und mit dicken ledernen Handschuhen versehen, um für den Fall einer Explosion geschützt zu sein.

Der Aether bildet sich nicht mit überchlorsaurem Kali, auch nicht aus zweifach-schwefelsaurem Aethyloxyd und überchlorsaurer Baryterde.

Die eigentliche Gefahr liegt in der Behandlung des Aethers, indem derselbe eben so unerwartet explodirt, wie Chlorstickstoff und Knallsilber, oft ohne dass man die Ursache davon einsehen kann. Dem Aether folgt gewöhnlich ein wenig Wasser, und versucht man dieses mechanisch auf andere Weise daraus abzuscheiden, als durch einen am Ende befeuchteten Streifen von Löschpapier, so explodirt er meistens. Sie rathen daher an, ein wenig wasserfreien Alkohol in die Vorlage zu giefsen, mit dem der Aether dann eine Lösung bildet, in welcher er nicht explodirt. Will man mit dem Aether Versuche anstellen, so fällt man ihn mit Wasser aus einer kleinen Portion von dieser Lösung aus und giefst das Liquidum auf ein Filtrum, worauf der Aethertropfen zurückbleibt und dann mit weniger Gefahr von dem Papier abgenommen werden kann.

Das überchlorsaure Aethyloxyd ist ein durchsichtiges farbloses Liquidum, riecht eigenthümlich angenehm, schmeckt süfslich und hintennach beifsend, und sinkt in Wasser rasch zu Boden. Es explodirt durch brennende oder glühende Körper, durch Reibung, durch einen Schlag, und zuweilen ohne deutliche Ursache. Die Explosion schien ihnen gewaltsamer zu sein, als die von irgend einem anderen Körper. Es löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, und die Lösung darin kann, wenn sie nicht gar zu concentrirt ist, angezündet werden, worauf sie ohne Explosion verbrennt. Im siedenden Wasser kommt es nicht in's Sieden und explodirt auch nicht. Bei seiner Fällung aus Alkohol durch Wasser wird ein Theil davon zersetzt. Durch eine Lösung von Kali in Alkohol wird es sogleich zersetzt, unter Ausscheidung von überchlorsaurem Kali. Bei seiner Explosion wird es gerade auf in 1 Doppelatom Salzsäure, 4 Atome Kohlenoxyd und in 4 Atome Wasser zersetzt.

Borsaures Aethyloxyd. Die Borsäure giebt mit dem Aethyl-

oxyd zwei Verbindungen, von denen jedoch keine die neutrale ist, welche noch nicht erhalten werden konnte.

Zweifach-borsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\ddot{B}^2$, ist von Ebelmen entdeckt worden. Geschmolzene, wasserfreie und zu einem äufserst feinen Pulver zerriebene Borsäure wird in einer tubulirten Retorte mit einer gleichen Gewichtsmenge wasserfreien Alkohols vermischt, wobei sich die Temperatur von selbst auf + 50° erhöht. In den Tubulus der Retorte wird ein Thermometer eingesetzt und eine völlig trockene Vorlage angelegt. Die Masse kommt bei + 95° in's Sieden, und man setzt die Destillation fort, bis der Siedepunkt auf + 110° gestiegen ist, wo man sie unterbricht. Die Borsäure ist dann sehr stark aufgequollen und mit dem nicht überdestillirten Theil bedeckt, womit man sie 14 bis 16 Stunden lang in Berührung lässt, während dessen die Säure das Liquidum ganz einsaugt und damit eine halbweiche Masse bildet, die mit wasserfreiem Aether zerrührt und 24 Stunden lang digerirt wird. Der Aether löst das zweifach-borsaure Aethyloxyd auf und scheidet die Borsäure ab, welche nun mit 1 Atom Wasser verbunden ist zu $\dot{H}\ddot{B}$. Sobald sich die Aetherlösung geklärt hat, wird sie abgegossen und im Oelbade destillirt, wobei der freie Aether mit einer Portion Alkohol, welcher in dem Aether enthalten war, in die Vorlage übergehen und den Borsäureäther in der Retorte zurücklassen, von dem sie jedoch so hartnäckig zurückgehalten werden, dass sie nicht eher völlig davon abdestillirt sind, als bis die Temperatur auf + 200° gestiegen ist. Die dann in der Retorte zurückbleibende Masse ist in dieser Temperatur zähe und in der Luft rauchend, aber beim Erkalten erstarrt sie glasähnlich. Sie ist nun das zweifach-borsaure Aethyloxyd.

Bei diesem Verfahren kann die Bemerkung gemacht werden, dass Alkohol und Aether, welche erst bei + 200° weggehen, von einer anderen Kraft zurückgehalten werden müssen, als die von einem Lösungsmittel, und es ist möglich, dass die Masse z. B. bei + 140° neutrales borsaures Aethyloxyd ist, welches in einer höheren Temperatur zersetzt wird und zweifach-borsaures Aethyloxyd zurücklässt.

Dieses ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur fest und durchsichtig wie Glas, aber es nimmt Eindrücke vom Nagel an. Bei + 40° lässt es sich zu Fäden spinnen wie geschmolzenes Glas.

Es hat einen schwachen ätherartigen Geruch, einen brennenden Geschmack, und ist für sich nicht flüchtig. Bei + 200° raucht es in der Luft, dieser Rauch weist jedoch ein Verflüchtigen aus, und er entsteht dadurch, dass der Dampf davon durch die Feuchtigkeit der Luft sogleich in Alkohol und in Borsäure zersetzt wird, welche letztere sich in der Luft niederschlägt und den Rauch bildet. Es lässt sich aber nicht destilliren, sondern es wird zersetzt und lässt geschmolzene klare Borsäure zurück, die nicht durch Kohle geschwärzt ist. Die Beschaffenheit der weggehenden Producte scheint nicht untersucht worden zu sein. Der feste glasähnliche Aether lässt sich in der Luft entzünden und brennt mit einer schönen grünen Flamme und einem weifsen Rauch, während geschmolzene Borsäure zurückbleibt. Durch Wasser wird er in Alkohol und in wasserhaltige Borsäure zersetzt, welche auskrystallisirt, wenn das Wasser nicht hinreichte, sie aufgelöst zu erhalten. Lässt man ihn in der Luft liegen, so erleidet er dieselbe Veränderung auf Kosten der Feuchtigkeit der Luft. Streicht man ihn als Pulver auf der Haut aus, so erregt er das Gefühl von Wärme, welche durch die Verwandlung auf Kosten der Feuchtigkeit entwickelt wird. In wasserfreiem Alkohol und Aether ist er nach allen Verhältnissen auflöslich, und die Lösungen darin werden durch Wasser coagulirt, wobei wasserhaltige Borsäure gebildet wird. Er besteht, nach Ebelmen's Analyse aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	4	22,503
Wasserstoff	10	4,673
Sauerstoff	1	7,489
Borsäure	2	65,335

Atomgewicht = 1335,29 . $C^4H^{10}O + 2\dddot{B}$. Er entsteht aus 3 Atomen wasserfreier Borsäure und 1 Atom wasserfreiem Alkohol, woraus $\dot{H}\dddot{B}$ und $\dot{A}e\dddot{B}^2$ gebildet werden. Es ist nicht untersucht worden, ob damit Doppelsalze von unorganischen Basen hervorgebracht werden können, wenn man die Lösung desselben in Alkohol mit einer getroffenen Quantität von einer wasserfreien Basis oder einem wasserfreien kohlensauren Salze behandelt.

Zweifach-basisches borsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e^3\dddot{B} = \dot{A}e\dddot{B} + 2\dot{A}e$, ist von Ebelmen und Bouquet hervorgebracht worden. Es

entsteht, wenn Borsuperchloridgas von wasserfreiem Alkohol absorbirt wird.

Das Borsuperchloridgas wird auf die Weise erhalten, dass man ein inniges Gemisch von Borsäure und Kohle, wozu am besten Lampenrufs angewandt wird oder auch verkohlter Zucker, um sicher vor einer Einmengung von Kieselsäure zu sein, sehr stark durchglüht und dann in ein Porcellanrohr bringt, welches stark glühend erhalten wird, während man einen Strom von völlig trockenem Chlorgas hindurchleitet. Das Rohr muss viel mehr lang und eng, als weit und kurz sein. Die Kohle reducirt die Borsäure, und das Bor vereinigt sich mit dem Chlor zu Borsuperchloridgas, wobei ein Gemenge von 3 Atomen Kohlenoxydgas und 1 Atom Borsuperchloridgas aus dem anderen Ende des Rohres hervorkommt, welches von diesem durch ein gebogenes Rohr in wasserfreien Alkohol geführt wird, der in einer Flasche enthalten ist, die man mit einem Gemenge von Eis und Wasser umgeben hat. Das Gas des Borsuperchlorids wird von dem Alkohol absorbirt, während das Kohlenoxydgas hindurch entweicht. Man muss genau darauf achten, dass das Gas völlig ungefärbt sei und kein freies Chlor enthalte, was leicht dadurch verhindert werden kann, dass man das Chlorgas nicht zu rasch entwickelt und durchströmen lässt. Zeigt sich Chlor, so wird der Alkohol weggenommen und nicht eher wieder untergesetzt, als bis das Gas wieder rein ist. Wenn die Operation richtig geschieht, so theilt sich die Flüssigkeit zuletzt in zwei Schichten, von denen die obere, welche wasserklar ist, den gebildeten Aether ausmacht, und die untere, welche gelb ist, aus Alkohol besteht, der mit Salzsäure gesättigt ist. Von dem Augenblicke an, wo sich die Flüssigkeit zu theilen anfängt, geht Salzsäuregas mit dem Kohlenoxydgas weg, weshalb man gleich von Anfang an auf die Ableitung des vielen salzsauren Gases Rücksicht genommen haben muss.

Die obere Schicht wird abgenommen, mit einigen Tropfen wasserfreien Alkohols vermischt und aus einer tubulirten Retorte mit eingesetztem Thermometer destillirt. Im Anfange der Destillation gehen Alkohol und Salzsäure weg, darauf erhöht sich der Siedepunkt sehr rasch und, wenn er $+ 115^0$ erreicht hat, so wird die Vorlage gewechselt und aufgefangen, was zwischen $+ 115^0$ und $+ 125^0$ übergeht, und welches den

gröfsten Theil davon ausmacht. In der Retorte bleibt eine Masse zurück, auf welche wir wieder zurückkommen.

Das Destillat ist der in Rede stehende Aether, welcher durch ein Paar fractionirte Rectificationen von einem unveränderlichen Siedepunkt bei + 119° erhalten wird.

Er ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, die eigenthümlich, ziemlich angenehm riecht, und erwärmend, aber bitter schmeckt. Sein specif. Gewicht ist 0,8849 bei 0°, sein Siedepunkt + 119°. Er kann unverändert destillirt werden. In offener Luft lässt er sich entzünden und verbrennt dann mit grüner Flamme und weifsem Rauch, ohne Rückstand. Er ist in Wasser auflöslich, aber in Folge von Zersetzung, und nach einigen Augenblicken schiefst Borsäure daraus an. Bei der Aufbewahrung in offener Luft wird er durch die Feuchtigkeit derselben zersetzt, indem Borsäure anschiefst und Alkohol abdunstet. Von wasserfreiem Alkohol und Aether wird er nach allen Verhältnissen aufgelöst. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	12	49,398
Wasserstoff .	30	10,259
Sauerstoff . .	3	16,440
Borsäure . .	1	23,903

Atomgewicht 1824,84 . $3C^4H^{10}O + \dddot{B}$. Sein specifisches Gewicht in Gasform wurde = 5,14 gefunden. Berechnet nach der Annahme, dass sich 1 Volum Bor und 3 Vol. Sauerstoff zu 3 Vol. Borsäure condensirt, dass sich diese mit 6 Vol. Aethyloxyd vereinigt und sich damit von 8 zu 4 Vol. condensirt haben, erhält man das specif. Gewicht zu 5,0240.

In der Retorte, woraus die vorhergehende Aetherart mit Zurücklassung dessen abdestillirt worden war, was bei + 125° nicht übergeht, bleibt ein zähes Liquidum zurück, welches beim Erkalten durchsichtig erstarrt und denselben Geruch hat, wie zweifach-borsaures Aethyloxyd, aber keinen brennenden, sondern einen rein bitteren Geschmack, verschieden von dem des letzteren. Es wurden darin 26,7 Proc. Kohlenstoff und 6 Proc. Wasserstoff gefunden, was ausweist, dass es eine Aethyloxydverbindung ist. Um als neutrales borsaures Aethyloxyd angesehen werden zu können, hätte es 33,3 Procent Kohlenstoff enthalten müssen. Es möchte jedoch angenommen werden kön-

nen, dass dieses darin enthalten war, aber gemengt mit zweifach-borsaurem Aethyloxyd. Auch dieser Körper wird durch Wasser zersetzt.

Kieselsaures Aethyloxyd. Die Kieselsäure bildet mit dem Aethyloxyd Verbindungen in drei Sättigungsgraden, von denen aber keine die neutrale ist. Sie sind von Ebelmen entdeckt worden.

Zweifach-basisches kieselsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e^3\dddot{S}i = \dot{A}e\ddot{S} + 2\dot{A}e$, wird erhalten, wenn man 1 Atom flüssiges Kieselsuperchlorid und 3 Atome wasserfreien Alkohol sich einander zersetzen lässt, wobei 1 Atom $\dot{A}e^3\dddot{S}i$ und 3 Aequivalente Salzsäure entstehen, ohne dass sich zugleich etwas anderes bildet. Man lässt den Alkohol tropfenweise in das Superchlorid fallen, wobei sich Salzsäuregas mit Heftigkeit entwickelt, weil dieses in dem Superchlorid unlöslich ist, und diese Verwandlung in Gas bindet so viele Wärme, dass das Gemisch dadurch bedeutend abgekühlt wird. Man setzt den Alkohol hinzu, bis ein dem Chlorid gleiches Gewicht hinzugekommen ist und darüber hinaus noch $1/_{10}$ mehr. Man kann auch in umgekehrter Ordnung das Chlorid in den Alkohol tropfen, aber dann bleibt das Salzsäuregas von dem Alkohol absorbirt und die Flüssigkeit erhitzt sich, so dass sie aufsen abgekühlt werden muss. Im Uebrigen ist das Resultat dasselbe. Das gebildete Liquidum, welches klar und farblos ist, wird in einer Retorte mit Thermometer destillirt. Bei einer Temperatur von + 90° geht zuerst der Ueberschuss an Alkohol und Salzsäure weg, worauf der Siedepunkt rasch auf + 160° steigt. Dann geht der Aether über zwischen dieser Temperatur und + 180°, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, wenn der Alkohol richtig wasserfrei gewesen war, worauf man ihn in einer anderen Vorlage auffängt. Enthielt der Alkohol Wasser, so bleibt ein Rückstand, auf den wir wieder zurückkommen. Das letztere Destillat ist jedoch noch sauer durch einen geringen Rest von Salzsäure. Man setzt daher einige Tropfen wasserfreien Alkohol hinzu und destillirt diesen davon wieder ab, wobei er die Salzsäure mitführt, und wenn dabei der Siedepunkt auf + 165° gestiegen ist, so wird aufgefangen, was zwischen + 165° und + 170° übergeht. Durch fractionirte Rectification erhält man dann ein Liquidum, welches zwischen + 165° und 166° kocht.

Der so erhaltene Aether ist klar und farblos, riecht ange-

nehm ätherartig und schmeckt stark pfefferartig. Er ist neutral für Lackmuspapier und hat 0,983 specif. Gewicht bei + 20°. Er lässt sich entzünden und verbrennt mit einer leuchtenden Flamme und weifsem Rauch, welcher von der in der Luft fein zertheilten Kieselsäure gebildet wird. Er ist unlöslich in Wasser, aber nach einer nicht langen Berührung damit fängt er an, sich auf dessen Kosten zu zersetzen und gelatinirte Kieselsäure abzuscheiden. Von Alkohol und Aether wird er nach allen Verhältnissen aufgelöst, und durch Wasser daraus wieder abgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure scheidet Kieselsäure ab und bildet zweifach-schwefelsaures Aethyloxyd. Durch concentrirte Fluorwasserstoffsäure wird er in Kieselsuperfluoridgas und in Alkohol verwandelt. Durch Chlor wird das Aethyloxyd zerstört und die Kieselsäure abgeschieden. Eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol verwandelt sich damit sogleich in Alkohol und in kieselsaures Kali. Er besteht, nach Ebelmen's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	12	45,842
Wasserstoff .	30	9,520
Sauerstoff . .	3	15,256
Kieselsäure .	1	29,382

Atomgewicht = 1966,42 . $3C^4H^{10}O + \dddot{S}i$. Ebelmen fand das specifische Gewicht in Gasform = 7,32. Wenn die Kieselsäure, wie dies bei den dreiatomigen Sauerstoffsäuren ein gewöhnliches Verhalten ist, in Gasform von 1 Volum Kieselgas und 3 Volumen Sauerstoffgas ausgemacht wird, condensirt zu 2 Volumen, und wenn sich diese 2 Volumen mit 6 Volumen Aethyloxydgas vereinigt und damit von 8 auf 3 Vol. condensirt haben, so ist das berechnete specif. Gewicht = 7,245. Ebelmen hat in Bezug auf die Zusammensetzung dieser Aetherart, welche jedoch der des entsprechenden Borsäureäthers völlig analog ist, die Kieselsäure so zusammengesetzt betrachtet, dass sie aus 1 Atom Kiesel und 1 Atom Sauerstoff zusammengesetzt sei und sich mit einem Atom Aethyloxyd verbunden habe, und dass sich die 17 einfachen Volumen zu 1 Vol. condensirt hätten, wodurch das Berechnungs-Resultat dasselbe wird. Aber diese Ansicht setzt voraus, dass in einer Verbindung der zweiten Ordnung die Condensation zu einem einzigen Volum geschehen würde, was jedoch keine Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Halbbasisches kieselsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e^3\dddot{S}i^2 = 2\dot{A}e\dddot{S}i + \dot{A}e$, entsteht, wenn 1 Atom Alkohol, 1 Atom Wasser und 1 Atom Kieselsuperchlorid sich einander zersetzen. Durch die gleichzeitige Zersetzung des Wassers bilden sich dann 3 Atome Aethyloxyd, 2 Atome Kieselsäure und 6 Aequivalente Salzsäure. Wendet man bei der Bereitung des Kieselsäureäthers ein solches Gemenge von Alkohol und Wasser an, um es in das Kieselsuperchlorid zu tropfen, so erhält man diese Aetherart, aber bei ihrer Destillation geht sehr wenig über, bis der Siedepunkt auf + 350° gestiegen ist. Was dann bei dieser Temperatur, wo das Thermometer weggenommen werden muss, überdestillirt, ist diese Aetherart, welche man in einer trockenen Vorlage auffängt.

Sie ist farblos, viel weniger dünnflüssig als die vorhergehende, und sie hat einen schwachen Geruch und Geschmack. Ihr specif. Gewicht ist 1,079 bei + 24° und ihr Siedepunkt + 360°. Sie entzündet sich nicht eher, als bis sie stark erhitzt worden ist. Von Wasser wird sie nicht aufgelöst und nur schwierig dadurch zersetzt. Alkohol und Aether lösen sie nach allen Verhältnissen auf. Sie besteht, nach Ebelmen's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	12	35,431
Wasserstoff .	30	7,358
Sauerstoff . .	3	11,792
Kieselsäure .	2	45,419

Atomgewicht = 2554,20 . $3C^4H^{10}O + 2\dddot{S}i$.

Nach dem Vorhergehenden ist es klar, dass, wenn ein Gemenge von 1 Atom Alkohol mit 2 Atomen Wasser auf dieselbe Weise behandelt würde, neutrales kieselsaures Aethyloxyd = $\dot{A}e\dddot{S}i$ entstehen müsste; aber ein solcher Versuch ist nicht angestellt worden.

Saures kieselsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e^3\dddot{S}i^4 = 2\dot{A}e\dddot{S}i + \dot{A}e\dddot{S}i^2$. Bei der Bereitung des vorhergehenden Aethers geht bei der ersten Destillation zwischen + 250° und + 300° eine geringere Portion Aether über. Ebelmen vermischte diesen mit wenigem wasserhaltigen Alkohol und destillirte ihn damit, wobei der Alkohol und die Salzsäure zuerst übergingen, worauf der Siedepunkt auf + 360° stieg, ohne dass eigentlich eine Destillation des Rückstandes vor sich ging. Das Thermometer

wurde weggenommen und dem Rückstande in der Retorte bei Fortsetzung des Versuchs eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Er wurde bald zähe, und die Blasen, welche durch die Hitze daraus entwickelt wurden, stiegen nur schwierig auf. Er liefs ihn dann erkalten. Dieser Rückstand war dann eine feste glasige Masse von etwas gelblicher Farbe. Er erweichte bei + 100°, so dass sich die Kanten an Bruchstücken abrundeten. In höherer Temperatur kam er in zähen Fluss und in noch höherer Temperatur destillirte $\dot{A}e^3\dddot{S}i^2$ davon ab, mit Zurücklassung von blasiger Kieselsäure. Er veränderte sich nicht durch Wasser, löste sich vollkommen in wasserfreiem Alkohol, Aether und in den vorhergehenden kieselsauren Aethyloxyd-Verbindungen, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	12	24,365
Wasserstoff .	30	5,060
Sauerstoff . .	3	8,101
Kieselsäure . .	4	62,474

Atomgewicht = 3699,75 . $3C^4H^{10}O + 4\dddot{S}i$. Diese Zusammensetzung scheint auszuweisen, dass es sowohl zweifach als neutrales kieselsaures Aethyloxyd giebt. Es verdient untersucht zu werden, ob nicht das neutrale durch Vermischung der beiden letzteren entsteht, indem man sie in einem richtigen Verhältnisse vereinigt und die Verbindung studirt.

Verwandlung des kieselsauren Aethyloxyds auf Kosten der Luft-Feuchtigkeit. Wird eine von diesen Aetherarten in einem halb verschlossenen Gefäfse, worin die Luft langsam gewechselt werden kann, längere Zeit stehen gelassen, so bildet sich Alkohol, der mit der Luft weggeht, und feste wasserhaltige Kieselsäure. Die Bildung dieser gehört eigentlich wohl mehr der Geschichte der Kieselsäure an und hätte bei dieser angeführt werden müssen. Aber sie wurde erst zwei Jahre nach der Herausgabe des ersten Theiles entdeckt, und ich benutze daher hier die Gelegenheit, sie als ein Product der Verwandlung dieser Aetherarten darzustellen. Ebelmen giebt an, dass, wenn man eine von diesen Aetherarten in einer Flasche, welche nicht so völlig verschlossen ist, dass sich nicht die feuchte atmosphärische Luft darin allmälig umwechseln könnte, stehen lässt, sich auf Kosten der Luft Alkohol bildet, welcher abdunstet, und wasserhaltige Kieselsäure, die sich allmälig klar

und durchsichtig, aber weich absetzt. In dem Maafse, wie sich der Aether verwandelt, zieht sie sich allmälig immer mehr zusammen, und je langsamer die Verwandlung stattfindet, desto schöner wird die gebildete Kieselsäure. Geschieht sie rasch, so bekommt die Masse Risse. 5 bis 6 Grammen von dem Aether erfordern dazu 2 bis 3 Monate. Während der ganzen Zeit riecht die Luft in der Flasche nach Alkohol, und dieser Geruch hängt auch der erhärteten Säure an. Nach beendigter Verwandlung bildet sie eine zusammenhängende, wasserklare, durchsichtige Masse, deren Glanz und Bruchflächen ganz denen vom Bergkrystall ähnlich sind. Sie ist so hart, dass sie Glas schwach, aber deutlich ritzt. Specif. Gewicht = 1,77. Sie ist eine chemische Verbindung von Kieselsäure mit Wasser $= \dot{H}^3 \dddot{Si}$, also eben so zusammengesetzt, wie das Eisenoxydhydrat, welches gebildet wird, wenn sich Eisen unter Wasser oxydirt. Ebelmen hält es für wahrscheinlich, dass sie zu optischen Endzwecken geschliffen und angewandt werden könne.

Enthält der Aether, welcher auf diese Weise dem langsamen Einfluss von feuchter Luft überlassen wird, unzersetztes Kieselsuperchlorid, so bildet sich auf ähnliche Weise eine feste Kieselsäure, welche aber undurchsichtig wird, um so mehr, je gröfser der Gehalt an Superchlorid war. Sie besitzt nun die Eigenschaft, welche das Mineral Hydrophan auszeichnet, dass sie, wenn man sie in Wasser liegen lässt, durchsichtig und beim Austrocknen wieder undurchsichtig wird. Es will hiernach scheinen, als würde die Undurchsichtigkeit durch die Portion von der Säure bedingt, welche bei der Zersetzung des Superchlorids gebildet wird. Die Undurchsichtigkeit wird auch durch andere zufällig eingemengte Körper bewirkt, aber dann verschwindet sie nicht unter Wasser.

Säuren des Kohlenstoffs mit Aethyloxyd.

Sowohl die Kohlensäure als die Oxalsäure bilden mit dem Aethyloxyd neutrale und saure Verbindungen. Nach der bisher befolgten Ordnung müssen zuerst die der Kohlensäure abgehandelt werden, inzwischen erleichtert es hier die Darstellung, zuerst die der Oxalsäure anzuführen.

Oxalsaures Aethyloxyd, $\dot{\text{Ae}}\ddot{\text{C}}$, Oxaläther. Diese Aetherart ist von Thénard entdeckt worden, war aber schon von Bergmann, bei der Destillation einer Auflösung von Oxalsäure in Alkohol, beobachtet worden. Thénard bereitet ihn auf folgende Art: 18 Thle. Alkohol, 15 Thle. Oxalsäure und 3 Thle. concentrirte Schwefelsäure werden mit einander vermischt und destillirt, bis dass ein wenig Aether in die Vorlage übergegangen ist; man lässt dann die Flüssigkeit in der Retorte erkalten und vermischt sie mit Wasser, so lange als noch etwas gefällt wird. Der abgeschiedene Oxaläther wird zuerst mit schwacher Kalilauge, und darauf mit kaltem Wasser gewaschen.

Dumas und Boullay destilliren 1 Thl. Alkohol mit 1 Thl. zweifach-oxalsaurem Kali und 2 Thln. Schwefelsäure. Zuerst geht Alkohol über, darauf gewöhnlicher Aether, und dann kommt eine ölartige Flüssigkeit, die in der Vorlage zu Boden sinkt; man kann die Destillation fortsetzen, bis aller Alkohol übergegangen ist; das zuletzt Uebergehende enthält den meisten Oxaläther. Man giefst den Alkohol ab, giefst ihn in die Retorte zurück und destillirt von Neuem, wodurch noch mehr Aether erhalten wird, und man kann selbst noch einmal frischen Alkohol zusetzen und bei der dritten Destillation noch Oxaläther bekommen. Man schüttelt die erhaltenen Portionen von Oxaläther, der freie Säure und Alkohol enthält, schnell mit Wasser, das man sogleich abgiefst, und kocht den Aether mit feingeriebener Bleiglätte in einem kurzhalsigen Glaskolben, bis dass ein eingesenktes Thermometer bis zu + 183° bis 184°, dem Kochpunkt des Oxaläthers, steigt. Wasser und Alkohol sind dann verflüchtigt und alle freie Oxalsäure vom Bleioxyd aufgenommen; der Aether wird abgegossen und destillirt*).

Nach Bauhof digerirt man 1 Thl. Oxalsäure mit 8 Thln. wasserfreiem Alkohol, destillirt dann und giefst das Destillat so oft wieder auf die Säure zurück, bis dass diese, nach dem Abdestilliren des Alkohols bis zu einem gewissen Grade, nicht mehr krystallisirt, wozu sechs und noch mehrere Umdestillirungen nöthig sind. In der Retorte bleibt dann eine ölartige Flüssigkeit, die nach gewechselter Vorlage überdestillirt und

*) Der so gereinigte Oxaläther soll, nach Serullas, dessen ungeachtet noch schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol enthalten.

durch Schütteln mit etwas Kalk von freier Säure befreit wird. Diese letztere Methode ist mehr als ein Beweis zu betrachten, dass die Oxalsäure ohne Mitwirkung von Schwefelsäure Aether bilden kann, als dass sie eine gute Bereitungsart wäre.

Der reine Oxaläther ist farblos, von ölartiger Consistenz, kocht zwichen + 183° und 184° bei 0m,76 Druck, riecht aromatisch, aber zugleich knoblauch- oder phosphorartig; sein specifisches Gewicht ist bei + 7°,5 = 1,0929, so dass er also in Wasser untersinkt, wovon er in geringer Menge aufgelöst wird. In wasserfreiem Alkohol ist er in allen Verhältnissen auflöslich, und wird daraus durch Wasser gefällt. Mit Wasser darf er nicht lange in Berührung gelassen werden, weil er sich damit zersetzt und krystallisirte Oxalsäure absetzt. Eben so zersetzend wirken die Alkalien und Kalkwasser, unter Bildung von Alkohol.

Er ist von Dumas und Boullay analysirt worden, und diese Analyse ist darum merkwürdig, weil sie diejenige war, die den Schlüssel zu richtigeren Begriffen von der Zusammensetzung der Aetherarten gegeben hat. Es glückte ihnen nämlich, von einem bestimmten Gewicht des oxalsauren Aethyloxyds das Gewicht von der Oxalsäure und dem Alkohol zu bestimmen, welche bei der Verwandlung mit Alkali entstehen, wobei die Producte 11,16 Proc. mehr wogen, als das angewandte oxalsaure Aethyloxyd. Sie hätten eigentlich 12,4 Proc. betragen müssen, aber 1,24 Proc. Verlust bei einem Versuche, wobei ein Verlust so schwierig zu vermeiden ist, übersteigt nicht die Grenzen der Beobachtungsfehler. Da das Gewicht der Oxalsäure in ihrem wasserfreien, mit einer Basis verbundenen Zustande bestimmt worden war, so musste die stattgefundene Gewichtsvermehrung, welche 1 At. Wasser entsprach, davon herrühren, dass das Atom Aethyloxyd 1 At. Wasser aufgenommen und sich damit in 1 At. Alkohol verwandelt hatte. In Betreff der Grundstoffe besteht dieser Aether aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . . .	6	49,360	Aethyloxyd	50,692
Wasserstoff . . .	10	6,834	Oxalsäure .	49,308
Sauerstoff . . .	4	43,806		

Atomgewicht = 913,12. $C^4H^{10}O + C^2O^3$. Sein specifisches Gewicht in Gasform wurde = 5,087 gefunden. Berechnet mit der Annahme, dass 1 At. Oxalsäure 2 Vol. in Gasform aus-

macht, und dass sich 2 Vol. Oxalsäure mit 2 Vol. Aethyloxydgas von 4 zu 2 Vol. condensirt haben, ist das specif. Gew. $=5{,}04644$.

Wird wasserfreies Zinnchlorid in kleinen Portionen nach einander zu oxalsaurem Aethyloxyd getropft, so schiefst allmälig eine Verbindung von beiden in sternförmig zusammengewachsenen Nadeln an, welche, nach Lewy, aus $\dot{A}e\ddot{C} + Sn\,Cl^2$ besteht. Sie wird sowohl durch zugesetztes Wasser, als auch durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt. Das Chlorid wird wasserhaltig abgeschieden, während das oxalsaure Aethyloxyd je nach der ungleichen Verdünnung oben auf schwimmt oder in der Flüssigkeit untersinkt.

Zweifach-oxalsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}$, Weinoxalsäure, von Mitscherlich entdeckt. Diese Verbindung entsteht, wenn neutrales oxalsaures Aethyloxyd mit einer unorganischen Basis behandelt wird, deren erste Wirkung darin besteht, dass sie die Hälfte des Aethyloxyds austreibt und mit dem übrigen ein oxalsaures Doppelsalz bildet. Erstreckt sich die Einwirkung der Basis noch weiter, so kann, wie wir sahen, der ganze Gehalt an Aethyloxyd ausgetrieben werden. Das zweifach-oxalsaure Aethyloxyd ist in Wasser löslich und kann auf gewöhnliche Weise aus dem Baryt- oder Bleisalz abgeschieden werden, es ist aber von so geringer Beständigkeit, dass es sich nicht durch Verdunsten concentriren lässt, ohne betändige Bildung und Abdunstung von Alkohol, so dass zuletzt nur wasserhaltige Oxalsäure übrig bleibt. Wir kennen also eigentlich nur die oxalsauren Aethyloxyd-Doppelsalze.

Oxalsaures Aethyloxyd-Kali, $\dot{K}\ddot{C} + \dot{A}e\ddot{C}$. Nach Mitscherlich wird dieses Salz erhalten, wenn Oxaläther in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, und zu dieser Lösung gerade so viel von einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol zugemischt wird, als erforderlich ist, um die Hälfte der Oxalsäure im Aether zu neutralisiren. Kommt mehr Kali hinzu, so verwandelt sich dieses mit dem Oxaläther in oxalsaures Kali und Alkohol. Das neu gebildete Salz scheidet sich dann, weil es in Alkohol unlöslich ist, in krystallinischen Blättchen aus. Man wäscht es auf dem Filter mit Alkohol aus und löst es, zur Abscheidung von vielleicht beigemengtem oxalsaurem Kali, in wasserhaltigem Alkohol auf, aus dem es beim freiwilligen Verdunsten, wiewohl schwierig, krystallisirt. In einer 100^0 nicht übersteigenden Temperatur wird es nicht zersetzt. Im Uebri-

gen ist es wenig beständig. Der Zusatz irgend einer, selbst schwachen Base, oder eines Salzes von Kalkerde oder einem eigentlichen Metalloxyd, veranlasst allmälig die Bildung eines oxalsauren Salzes und Abscheidung des Aethyloxyds in Gestalt von Alkohol.

Andere Doppelsalze können, nach Mitscherlich, erhalten werden, wenn man das Kalisalz in wasserhaltigem Alkohol auflöst, den Kaligehalt genau durch Schwefelsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure ausfällt, und die freigewordene Säure mit kohlensaurem Baryt oder Kalk sättigt. Das Kalk- und das Baryt-Salz sind sehr leicht löslich und krystallisirbar aus einer syrupdicken Auflösung. Aus der Auflösung dieser Salze kann man dann mit schwefelsauren Salzen andere hervorbringen. Es glückt nicht, durch Sättigung der freien Säure selbst mit schwächeren Basen, wie z. B. Kupferoxyd, das Doppelsalz zu erhalten, denn das Aethyloxyd wird dadurch ausgetrieben und man bekommt nur oxalsaures Salz.

Verwandlungen des oxalsauren Aethyloxyds. 1. Durch *Natrium.* Diese merkwürdige Verwandlung ist von Ettling entdeckt worden. In ein von Wasser und Weinöl völlig befreites oxalsaures Aethyloxyd, welches sich in einer tubulirten Retorte befindet, wird Natrium gelegt und erwärmt, so dass letzteres schmilzt und aus der Natronschale, mit der es umgeben zu sein pflegt, und die man nachher mit einem Platindraht herausnehmen kann, metallisch hervordringt. Es bilden sich um das Metall gelbe Flocken, die allmälig an Volum zunehmen, dunkler und zuletzt dunkelroth werden. Wenn die Temperatur bis auf etwa 130° gestiegen ist, beginnt in der Masse eine Gasentwickelung, nicht blofs von der Oberfläche des Metalls, sondern von allen Punkten in der Flüssigkeit, welches Gas nach beendigter Operation ungefähr das 580fache vom Volum der Flüssigkeit beträgt und hauptsächlich aus Kohlenoxydgas, gemengt mit ein wenig Wasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas, besteht. Wenn zuletzt nach neuem Zusatz von Natrium keine Gasentwickelung mehr entsteht, so hat man in der Retorte eine dunkelrothe, syrupdicke Masse, die nach dem Erkalten steif ist, wie ein Extract, und eigenthümlich riecht. Im leeren Raum über Schwefelsäure lässt sie sich zu einer glasglänzenden, harten, leicht zu einem rothen Pulver zereiblichen Masse austrocknen, die aber an der Luft wieder feucht

wird. Wenn sie, statt so ausgetrocknet zu werden, mit Wasser vermischt wird, so löst sich ein grofser Theil auf, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich eine andere Aetherart, kohlensaures Aethyloxyd, ab, welches man abnimmt, und welches weiter unten besonders abgehandelt werden soll. Die rückständige rothbraune Flüssigkeit giebt bei der Destillation, nach Löwig und Weidmann, eine Portion Alkohol, und lässt beim Verdunsten eine concentrirte, dunkelbraune alkalische Flüssigkeit zurück, woraus Säuren eine huminartige Säure abscheiden, welche nach dem Auswaschen und Trocknen schwarz ist. Sie nennen sie *Nigrinsäure*. Sie besitzt die gewöhnlichen Eigenschaften der Huminsäure; löst sich wenig in Wasser, wird von Alkohol aufgelöst, bildet mit Alkalien braune extractähnliche, aber mit Erden und Metalloxyden sehr schwer lösliche Verbindungen. Nach einer Analyse ihres Bleisalzes folgern sie die Zusammensetzung desselben zu $\dot{P}b + C^{14}H^{14}O^{7}$, aber dazu erhielten sie $1\frac{1}{3}$ Procent Kohlenstoff zu wenig, und $\frac{1}{3}$ Proc. Wasserstoff zu viel.

Aus der Lösung der Säure in Alkohol wurde beim Einleiten von Schwefelwasserstoff Schwefel niedergeschlagen, und die auf diese Weise an Wasserstoff reicher gewordene Säure war auch in Wasser löslich. Aber der hinzugekommene Wasserstoff oxydirt sich wieder in der Luft, wodurch die ursprüngliche, in Wasser wenig lösliche Säure wieder hergestellt wird.

2. Mit *geschmolzenem Kalihydrat* entwickelte der Oxaläther, nach Dumas und Stafs, Wasserstoffgas, worauf das Alkali mit Essigsäure und mit Kohlensäure verbunden ist, ohne Spur von Oxalsäure.

3. Durch *kaustisches Ammoniak* verwandelt sich der Oxaläther bei fortgesetztem Schütteln in Oxamid, welches sich in Gestalt eines weifsen Pulvers absetzt. Diese Verwandlungen wurden von Bauhof weit früher entdeckt, als das Oxamid bekannt war. Die Verbindung wurde als ein unbekanntes Ammoniaksalz angesehen, bis Liebig die richtige Natur derselben ausmittelte.

Löst man oxalsaures Aethyloxyd in einem mit trockenem Ammoniakgas gesättigten wasserfreien Alkohol auf, so verwandelt sich die eine Hälfte davon in Oxamid, welches sich mit der anderen Hälfte zu oxaminsaurem Aethyloxyd vereinigt. Diese Verbindung wurde gleichzeitig von Liebig und Du-

mas entdeckt. Der Letztere bestimmte die procentische Zusammensetzung richtig und nannte den Körper *Oxamethan*. Die rationelle Zusammensetzung wurde aber erst durch die Entdeckung der Oxaminsäure bekannt.

Oxaminsaures Aethyloxyd (Dumas' Oxamethan, Mitscherlich's Aetheroxamid), $\dot{A}e\dddot{C} + NH^2\ddot{C}$. Diese Aetherart kann auch auf andere Weise hervorgebracht werden. Es entsteht, wenn oxalsaures Aethyloxyd mit trockenem Ammoniakgas gesättigt wird; gewöhnlich ist es aber dann sehr mit Oxamid vermischt, von dem es durch Auflösen in Alkohol und Abdampfen zur Krystallisation zu reinigen ist. Die beste Bereitungsart dieses Salzes scheint die zu sein, dass man oxalsaures Aethyloxyd in Alkohol auflöst und allmälig in kleinen Antheilen Ammoniak-Alkohol zumischt, bis sich freies Oxamid zu bilden und abzuscheiden anfängt. Man verdunstet dann die geklärte Lösung zur Krystallisation, löst die Krystalle wieder in wasserfreiem Alkohol, wobei etwas Oxamid und oxalsaures Ammoniumoxyd ungelöst bleiben, und verdunstet zum Krystallisiren. Es bildet entweder durchsichtige Prismen oder glänzende Blättchen. Es schmilzt bei + 100°, bleibt dann unverändert bis über 220°, geräth dann in's Sieden und sublimirt sich in strahligen Blättern. Sowohl von Wasser als von Alkohol wird es unverändert aufgelöst, und die Auflösung wird weder von Kalk- noch von Bleisalzen gefällt. Wird aber die wässerige Lösung gekocht, so geht mit den Wasserdämpfen Alkohol fort und aus der Auflösung krystallisirt beim Erkalten zweifach-oxalsaures Ammoniumoxyd. Von wasserhaltigem Ammoniak wird es sogleich in Alkohol und Oxamid verwandelt. Stärkere, aber verdünnte Basen verwandeln es in Alkohol und oxaminsaures Salz. Es besteht, nach den übereinstimmenden Versuchen von Dumas und Mitscherlich, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	8	41,067
Wasserstoff . . .	14	5,970
Stickstoff	2	11,962
Sauerstoff	6	41,001

Atomgewicht = 1463,38 . $C^4H^{10}O + C^2O^3 + N^2H^4C^2O^2$.

*Trichloroxalsaures Aethyloxyd**) (Chloressigsaures Aethyl-

*) In Betreff des Namens Trichloroxalsäure erinnere ich daran, was im Bd. IV. S. 157 angeführt ist.

oxyd, Dumas), $\dot{Ae}\ddot{C} + CCl^3$, ist von Dumas entdeckt und analysirt worden. Es wird erhalten, wenn man feste Trichloroxalsäure in Alkohol auflöst, die Lösung mit ein wenig concentrirter Schwefelsäure vermischt und dann destillirt. Es geht mit dem Alkohol über und wird daraus durch Wasser abgeschieden. Es ist ein farbloses, ölähnliches Liquidum, riecht münzeartig, angenehm, ist schwerer als Wasser und siedet, nach Leblanc, bei + 164°. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	8	25,111
Wasserstoff . .	10	2,607
Chlor	6	55,568
Sauerstoff . .	4	16,714

Atomgewicht = 2393,20 . $C^4H^{10}O + C^2O^3 + C^2Cl^6$. Sein specifisches Gewicht in Gasform ist, nach Leblanc's Versuchen, = 6,63. Die Condensation des Oxalchlorids in der Verbindung zwischen den Bestandtheilen kann gegenwärtig noch nicht mit einer sicheren Stütze berechnet werden, weshalb wir nach der Condensation der einfachen Grundstoffe rechnen müssen. Wenn sich diese dann von 28 auf 4 Vol. condensirt haben, so ist das specif. Gewicht = 6,614, was wohl auch 2 Vol. oxalsaures Aethyloxyd, ohne Condensation mit 2 Vol. Oxalchlorid verbunden, voraussetzen könnte.

Verwandlung des trichloroxalsauren Aethyloxyds durch Ammoniak. Diese Verwandlung ist ganz so beschaffen, wie sie a priori aus der des oxalsauren Aethyloxyds unter ähnlichen Umständen folgt. Das letztere verwandelt sich in Oxamid und dieses hält das Oxalchlorid in Gestalt eines Paarlings zurück. Der so hervorgebrachte Körper ist *Trichloroxamid*. Von den französischen Chemikern wird er *Chloracétamid* genannt, in Bezug auf die Vorstellung, welche sie sich von der rationellen Zusammensetzung der Trichloroxalsäure machen.

Trichloroxamid, $NH^2\ddot{C} + CCl^3$, wird erhalten, wenn man trichloroxalsaures Aethyloxyd mit kaustischem Ammoniak übergiefst, worauf es sich in Zeit von 20 bis 30 Minuten in eine krystallisirte Masse verwandelt. Aber es kann auch noch auf mehrfache Weise durch Behandlung der Oxal-Aci-Chloride, die bei der Verwandlung der Aetherarten durch Chlor entstehen, erhalten werden, indem man sie mit Ammoniak behandelt. Aus einem solchen wurde es zuerst von Cloëz dargestellt, nachher

wurde es genauer von Malaguti studirt. Seine Beschreibung hätte eigentlich der Geschichte von der Chloroxalsäure im ersten Theil dieses Lehrbuchs angehört, aber es wurde erst entdeckt, nachdem dieser Theil schon herausgekommen war, ich werde es daher nun hier abhandeln.

Nachdem es von dem Ammoniak abgeschieden und mit kaltem Wasser abgewaschen worden ist, löst man es in siedendem Wasser auf, woraus es beim Erkalten anschiefst. Man kann es auch in Aether auflösen, bei dessen freiwilliger Verdunstung es in regelmäfsigen Krystallen erhalten wird.

Es schiefst in durchsichtigen, farblosen, dünnen, rechtwinkligen Tafeln an, hat einen gewürzhaften Geruch und einen süfslichen Geschmack, schmilzt bei + 135°, wobei sich ein geringer Theil davon sublimirt, was schon anfängt, selbst ehe es völlig flüssig geworden ist. Bei + 200° bekommt es einen Stich in's Gelbe, und zwischen + 238° und + 240° geräth es in's Sieden, wobei es unverändert überdestillirt, indem nur eine geringe Quantität von Kohle zurückbleibt. Es verändert sich nicht in der Luft, löst sich fast nicht in kaltem Wasser auf, aber wohl in siedendem. Von warmem Alkohol wird es viel mehr als von kaltem aufgelöst. Am leichtesten löst es sich in Aether auf. Nach den Analysen von Malaguti und Cloëz besteht es aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	4	14,798
Wasserstoff . .	4	1,232
Stickstoff	2	8,622
Chlor	6	65,498
Sauerstoff . .	2	9,850

Atomgewicht = 2030,34 . $N^2H^4C^2O^2 + C^2Cl^6$.

Von kaltem Kalihydrat wird es wenig angegriffen, aber im Sieden bildet es damit Ammoniak und trichloroxalsaures Kali. Von siedendem kaustischen Ammoniak wird es aufgelöst als trichloroxalsaures Ammoniumoxyd, woraus es aber nicht wieder gebildet wird, wenn man dieses Salz der trockenen Destillation unterwirft. Es wird von Salpetersäure aufgelöst, damit salpetersaures Ammoniumoxyd und freie Trichloroxalsäure bildend. Verdunstet man die Lösung, so wird die Salpetersäure ausgetrieben und trichloroxalsaures Ammoniumoxyd gebildet.

Wasserfreies Chlorgas scheint keine Wirkung darauf auszuüben, selbst im Sonnenschein. Wird aber feuchtes Trichloroxamid in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche gebracht und darin einige Tage lang liegen gelassen, so bekleidet sich die Innenseite der Flasche mit langen, feinen, nadelförmigen Krystallen, welche von einer neuen Säure ausgemacht werden, von Cloëz entdeckt, welcher sie *Acide chloracétamique* nennt, die wir aber nach anderen Ansichten von ihrer rationellen Zusammensetzung nennen wollen

Chlorcarbiminsäure. Bei der Bildung dieser Säure wird 1 Aequivalent Wasserstoff aus dem Trichloroxamid gegen 1 Aequivalent Chlor ausgewechselt. Dieser Wasserstoff-Verlust kann nur das Amid betreffen, wodurch dieses in Imid, $N\bar{H}$, verwandelt wird. Aber der Chlor-Zuschuss ist dagegen dem Oxalchlorid anzurechnen, wodurch dieses von $\bar{C}\bar{Cl}^3$ in $2C\bar{Cl}^2$ übergeht. Wir erhalten dann $2C\bar{Cl}^2 + N\bar{H}\dddot{\bar{C}}$. Aber dieser Körper enthält nichts, was als Säure darin auftreten oder sich mit Basen vereinigen könnte, daher kann diese Formel nicht die richtige Zusammensetzung ausdrücken. Das letztere Glied in dieser Formel muss eine Art-Abänderung von der Carbaminsäure $= N\bar{H}^2\dot{C} + \ddot{C}$ sein, woraus 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff als Wasser ausgetreten sind mit Hinterlassung einer Carbaminsäure, welche aus $N\bar{H}C + \ddot{C}$ besteht und worin das Saure Kohlensäure ist. Eine solche ist allerdings noch nicht bekannt, aber man kann wohl vermuthen, dass sie einmal entdeckt werden wird, und dann besteht die neue Säure aus 1 At. von dieser Säure und 2 At. Kohlensuperchlorid, worin der Kohlenstoff aus dem Zustande von $\bar{C}$ in den von C übergegangen ist, d. h. das Radical der Oxalsäure hat darin zu existiren aufgehört. Die Säure ist also Kohlensäure, gepaart mit $N\bar{H}C + 2C\bar{Cl}^2 = \ddot{C} + (N\bar{H}C + 2C\bar{Cl}^2)$.

Die Chlorcarbiminsäure hat folgende Eigenschaften: Sie krystallisirt in farblosen, schmalen Prismen, die zuweilen sehr lang werden, hat wenig Geruch, aber einen sehr widrigen Geschmack. Sie schmilzt beim Erhitzen und kann partiell unverändert überdestillirt werden. Sie erhält sich in der Luft, löst sich nicht in Wasser, aber sowohl in Weinalkohol als auch in Holzalkohol. Von Aether wird sie sehr wenig aufgelöst. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	4	12,209
Wasserstoff . .	2	0,507
Stickstoff . . .	2	7,113
Chlor	8	72,045
Sauerstoff . .	2	8,126

Atomgewicht = 2461,14 . NHC + C^2Cl^8 + CO^2. Die Analyse wurde mit der wohl getrockneten Säure angestellt, welche also wasserfrei ist, ein Umstand, welcher dazu beitragen kann, darzulegen, dass das Saure darin Kohlensäure ist, die sich nicht mit basischem Wasser vereinigt.

Sie lässt sich in der Kälte mit verdünnten kaustischen Alkalien vereinigen, und werden diese Lösungen ohne Erhitzung im luftleeren Raume oder im Exsiccator verdunstet, so liefern sie krystallisirte Salze.

Chlorcarbiminsaures Kali, $\dot{K}\ddot{C}$ + (NHC + $2CCl^2$), wird durch Verdunsten in regelmäfsigen Krystallen erhalten. Die Auflösung des Salzes verträgt nicht Kochen, indem sich dann Ammoniak daraus entwickelt, und wenn man darauf die Lösung verdunstet, so lässt sie ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Chlorkalium zurück, ein entscheidender Beweis, dass der Kohlenstoff dann nicht mehr in dem Zustande des Radicals der Oxalsäure enthalten ist. Die Erklärung dieser Zersetzung ist folgende: Das Carbimid, NHC, zersetzt 2 At. Wasser, wodurch Ammoniak und Kohlensäure gebildet werden; die Kohlensäure vereinigt sich mit dem Alkali und das Ammoniak wird verflüchtigt. Das Kohlensuperchlorid wechselt in Statu nascenti nach gewöhnlichen Verhältnissen den Sauerstoff mit dem Kali, wodurch kohlensaures Kali und Chlorkalium entstehen. Von 1 At. chlorcarbiminsaurem Kali und 8 At. Kali entstehen 4 At. kohlensaures Kali und 4 At. Chlorkalium. Die Versuche sind insofern unvollständig, als diese Verwandlung einen bedeutenden Ueberschuss an Kali erfordert, und nichts über die Producte beim Kochen des neutralen Salzes angegeben worden ist, welche sich zu kohlensaurem Kali, kohlensaurem Ammoniumoxyd und Kohlensuperchlorid, welches nicht zersetzt wird, reduciren müssen.

Chlorcarbiminsaures Ammoniumoxyd bleibt nach dem Verdunsten im luftleeren Raume als eine weifse amorphe Salzmasse zurück, welche in der Luft allmälig feucht wird, wobei

sie sich in sehr glänzende Krystallschuppen verwandelt. Die Auflösung des Salzes in Wasser ist völlig neutral und fällt nicht die Salze von Bleioxyd und von Silberoxyd, mit denen also diese Säure lösliche Salze zu bilden scheint.

Kohlensaures Aethyloxyd (Kohlensäure-Aether), $\dot{A}e\ddot{C}$, ist von Ettling entdeckt worden, welcher es erhielt, als er oxalsaures Aethyloxyd mit geschmolzenem Natrium auf die S. 671 angeführte Weise behandelte, worauf ich hier hinweise. Nachdem der Aether von der rothbraunen Flüssigkeit abgenommen ist, wird er mit Wasser gewaschen und rectificirt. Um es von letzterem völlig zu befreien, setzt man es in Berührung mit Chlorcalcium; nachdem man es wieder davon abgegossen hat, wird es, zur Austreibung von Alkohol und vielleicht auch Aether, in einem Destillationsgefäfse erhitzt, bis sich sein Siedepunkt nicht mehr erhöht. Um es sicher frei von noch etwa rückständigem oxalsaurem Aethyloxyd zu haben, wird es noch einmal über Natrium destillirt.

Das kohlensaure Aethyloxyd ist eine farblose, dünne Flüssigkeit, von angenehmem und erfrischendem, dem des oxalsauren Aethyloxyds ähnlichen Geruch; sein Geschmack ist brennend, aromatisch. Sein specif. Gewicht 0,975 bei + 19°. Sein Siedepunkt fällt zwischen + 125° und 126°. Es lässt sich nur schwer entzünden und brennt mit blauer Flamme, die von keinem leuchtenden Saum umgeben ist. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Seine Lösung in Alkohol, mit Natronhydrat vermischt, verändert sich nicht in der Kälte, beim Erwärmen aber setzt sie kohlensaures Natron als einen voluminösen Niederschlag ab, und der Aether verwandelt sich in Alkohol. Diese Verbindung besteht, nach der von Ettling unter Liebig's Leitung angestellten Untersuchung, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	5	50,894	Aethyloxyd .	62,721
Wasserstoff . .	10	8,455	Kohlensäure .	37,279
Sauerstoff . .	3	40,651		

Atomgewicht = 738,00 . $C^4H^{10}O + CO^2$. Sein specif. Gewicht in Gasform ist, nach Ettling's Versuchen, = 4,243. Wenn 2 Vol. Kohlensäuregas und 2 Vol. Aethyloxydgas sich mit einander von 4 zu 2 Vol. condensirt haben, so ist das specif. Gewicht = 4,0783.

Kohlensaures Aethyloxyd scheint sich mit anderen kohlensauren Salzen vereinigen zu können, wofür jedoch bis jetzt nur erst ein einziges Beispiel bekannt geworden ist, und dieser Umstand scheint die Existenz von einem zweifach-kohlensauren Aethyloxyd vorauszusetzen, einer Verbindung, welche jedoch noch nicht in isolirter Gestalt bekannt ist.

Kohlensaures Aethyloxyd-Kali, $\dot{K}\ddot{C} + \dot{Ae}\ddot{C}$, von Dumas und Peligot entdeckt. Man erhält es, wenn man Kalihydrat, zuvor durch glühendes Schmelzen von allem überschüssigen Wasser befreit, in vollkommen wasserfreiem Alkohol auflöst und in die künstlich abgekühlte Lösung wasserfreies Kohlensäuregas leitet. Das Gas wird absorbirt und die Flüssigkeit trübt sich, so dass sie zuletzt zu einer Masse gesteht. Sie wird mit ihrem gleichen Volum wasserfreien Aether vermischt, auf ein Filtrum gebracht und mit wasserfreiem Aether ausgewaschen. Sie ist ein Gemenge des obigen Salzes mit neutralem und zweifach-kohlensaurem Kali. Die beiden letzteren Salze bleiben ungelöst, wenn man, nachdem der Aether abgelaufen ist, auf das Filtrum wasserfreien Alkohol giefst, welcher das kohlensaure Aethyloxyd-Kali auflöst. Die Auflösung lässt man in wasserfreien Aether tropfen, wodurch das Salz gefällt wird, und auf das Filtrum giefst man so lange wasserfreien Alkohol, als man sieht, dass das Durchgehende von Aether getrübt wird. Das Salz wird so rasch wie möglich von der Flüssigkeit geschieden und im leeren Raume getrocknet. Es ist wasserfrei, perlmutterglänzend und wie fettig. Bei der trockenen Destillation giebt es Kohlensäuregas, ein brennbares Gas, eine ätherartige Flüssigkeit (kohlensaures Aethyloxyd?) und hinterlässt ein durch Kohle geschwärztes kohlensaures Kali. Von Wasser wird es augenblicklich in Alkohol und in zweifach-kohlensaures Kali zersetzt. Der geringste Zusatz von Wasser zu seiner Alkohol-Lösung fällt zweifach kohlensaures Kali in perlmutterglänzenden Schuppen, die wie das unzersetzte Salz aussehen.

Wird eine Lösung von trockenem Ammoniakgas in wasserfreiem Alkohol mit trockenem Kohlensäuregas gesättigt, so entsteht ein anderes Salz, von dem Dumas und Peligot nicht angeben, was es ist.

Das Aethyloxyd geht Verbindungen ein mit gepaarten Kohlensäuren, welche noch nicht im isolirten Zustande bekannt

geworden sind. Solche gepaarte Kohlensäuren sind a) eine Verbindung von 2 At. Kohlensäure mit 1 At. Kohlen-Aci-Chlorid $= 2\ddot{C} + (\ddot{C} + C\mathbf{Cl}^2)$, welche wir *Kohlenacichlorid-Kohlensäure* nennen können. b) *Carbaminsäure*, $\ddot{C} + NH^2\dot{C}$, deren Ammoniumoxydsalz sich niederschlägt, wenn man wasserfreies Kohlensäuregas mit wasserfreiem Ammoniakgas vermischt, und welches man für eine Verbindung von $NH^3\ddot{C}$ gehalten hat. c) *Urencarbaminsäure* und d) *Kohlenchlorid-Carbaminsäure.*

Kohlenacichlorid-kohlensaures Aethyloxyd (Chlorkohlensäure-Aether), $2\dot{A}e\ddot{C} + (\ddot{C} + C\mathbf{Cl}^2)$, wurde von Dumas entdeckt, welcher ihm den Namen *Ether chloroxicarbonique* gab. Er entsteht, wenn man wasserfreien Alkohol gasförmiges Kohlen-Acichlorid absorbiren lässt, was leicht und unter Wärme-Entwickelung geschieht. Dumas wandte 15 Litres Gas in einem Glasballon und 30 Grammen wasserfreien Alkohol an, welcher innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde alles Gas absorbirt hatte. Nach Dumas wird ein Gemenge von Chlorgas und Kohlenoxydgas, ohne alle Einwirkung von Sonnenlicht, vom Alkohol absorbirt und nach 24 Stunden ist die Verbindung fertig. Nach dieser Bereitungsmethode möchte sie aber wohl sehr durch die vom Chlor allein mit Alkohol entstehenden Producte verunreinigt sein. Der Ballon, in welchem der Versuch geschieht, kann nicht mit einer gewöhnlichen, mit einem Harzkitt befestigten Fassung versehen sein, weil sonst die Flüssigkeit nicht ohne Verunreinigung durch den Kitt ausgegossen werden kann; sondern man verschliefst die Mündung des Ballons mit einem Kork, wodurch ein Glasrohr geht, welches man mit einem passenden Kautschukstück versieht, wodurch es dicht genug wird, um dann, zur Aufnahme des Gases, den Ballon luftleer zu machen. Die Röhre wird dann an einen passenden Hahn angekittet. Um die Absorption des Gases durch den Alkohol zu erleichtern, öffnet man bisweilen den Hahn und lässt Luft hinein, so dass in dem Ballon der Druck wieder hergestellt wird. Nach beendigter Absorption hat sich der Alkohol in zwei Schichten getheilt. Die obere ist eine stark saure, wasserhaltige Flüssigkeit, die untere ist die neugebildete Verbindung. Sie wird durch Destillation über Chlorcalcium und Bleioxyd, welche Wasser und freie Salzsäure wegnehmen, gereinigt. Sie hat folgende Eigenschaften: Sie ist ein farbloses, dünn fliefsendes Liquidum, in Entfernung angenehm, in der Nähe aber erstickend

riechend und die Augen zum Thränen reizend. Sie ist völlig neutral und röthet nicht Lackmuspapier. Bei + 15° ist ihr specif. Gewicht 1,139. Bei 0^{m},773 Druck ist ihr Siedepunkt + 94°. Sie ist entzündbar und verbrennt mit grüner Flamme und dem Geruch nach Salzsäure. Von Wasser wird sie nicht gelöst, aber durch warmes Wasser erleidet sie eine partielle Zersetzung und das Wasser wird sauer. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie aufgelöst, und bei gelindem Erwärmen geht dabei Salzsäuregas weg; bei stärkerer Wärme schwärzt sich die Säure und es entsteht ein brennbares Gas.

Dumas fand sie zusammengesetzt aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff .	12	33,23		
Wasserstoff .	20	4,60	Kohlensaures Aethyloxyd .	54,41
Chlor . . .	4	32,68	Kohlen-Acichlorid . . .	45,59
Sauerstoff .	8	29,49		

Atomgewicht 2712,20 . $2(C^4H^{10}O + CO^2) + (CO^2 + CCl^2)$. Dumas fand das specif. Gewicht desselben in Gasform = 3,223. 2 Vol. Kohlenacichlorid verbunden mit 2 Vol. kohlensaurem Aethyloxyd, ohne Condensation, zu 4 Vol., geben 3,2123.

Diese Aetherart entsteht auf die Weise, dass 1 At. Kohlenacichlorid 2 At. Alkohol zersetzt, wobei 2 Aequivalente Salzsäure und 2 At. kohlensaures Aethyloxyd gebildet werden, welche letzteren sich mit 1 At. unzersetztem Kohlenacichlorid vereinigen.

Dumas erklärte die Zusammensetzung auf andere Weise. Er glaubte, dass dieser Aether nur ein halb so grofses Atomgewicht habe und nur 1 At. Aethyloxyd enthalte. Wird dieses dann von $C^6H^{10}Cl^2O^4$ abgezogen, so bleibt $C^2Cl^2O^3$ übrig, was er *Acide chloroxycarbonique* nannte, wovon der Name des Aethers hergeleitet wurde.

Carbaminsaures Aethyloxyd (Urethan, Dumas), $\dot{A}e\ddot{C} + NH^2\dot{C}$. Behandelt man die vorhergehende Aetherart mit kaustischem Ammoniak, so wird der Paarling darin zersetzt, welcher Kohlenacichlorid ist. Die 2 Aequivalente Chlor darin zersetzen 4 Aequivalente Ammoniak zu 2 Aequivalenten Ammonium, welche sich mit dem Chlor zu 2 Aequivalenten Salmiak vereinigen, und zu 2 Aequivalenten Amid, welche mit den übrig gebliebenen 2 At. Kohlenstoff und Sauerstoff zusammentreten, zu 2 At. Carbamid, $NH^2\dot{C}$, wovon jedes einen Paarling bildet für die 2 At.

kohlensaures Aethyloxyd. Also entstehen 2 At. carbaminsaures Aethyloxyd und 2 At. Salmiak aus 1 At. von der vorhergehenden Aetherart und 4 Aequivalenten Ammoniak.

Das carbaminsaure Aethyloxyd wurde von Dumas entdeckt, welcher es *Urethan* nannte auf den Grund der Vorstellung, nach welcher er die Bestandtheile darin zusammengepaart hielt, deren relative Quantitäten er durch Analyse richtig bestimmte. Seine Bereitungsweise war folgende: Man löst kohlenacichloridkohlensaures Aethyloxyd in liquidem kaustischem Ammoniak auf, verdunstet die Flüssigkeit im leeren Raume zur Trockne, bringt den Rückstand in eine vollkommen trockene Retorte und destillirt im Oelbade; das carbaminsaure Aethyloxyd geht über und der Salmiak bleibt zurück, und zwar bei einer Temperatur, welche die des siedenden Wassers wenig zu übersteigen braucht. Das carbaminsaure Aethyloxyd destillirt flüssig über, erstarrt aber in der Vorlage zu einer wallrathähnlichen, blätterigen Masse. Wird seine Auflösung in Wasser durch salpetersaures Silber getrübt, so enthält es noch Salmiak und muss umdestillirt werden.

Diese Aetherart kann aufserdem, nach Cahours, direct aus kohlensaurem Aethyloxyd und Ammoniak gebildet werden. Der Aether wird mit seinem doppelten Volum kaustischen Ammoniaks übergossen in einer Flasche, welche dann verschlossen stehen bleibt, bis sich der Aether aufgelöst hat. Darauf wird die Lösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, wobei das carbaminsaure Aethyloxyd in regelmäfsigen Krystallen anschiefst. Von 2 At. kohlensaurem Aethyloxyd wird das eine von dem Ammoniak auf die Weise zersetzt, dass 1 Aequivalent Wasserstoff aus dem Ammoniak und 1 At. Sauerstoff aus der Kohlensäure mit dem Aethyloxyd Alkohol bilden, während das dadurch entstandene Carbamid sich als Paarling mit dem zweiten Atom kohlensaurem Aethyloxyd vereinigt.

Das carbaminsaure Aethyloxyd ist farblos, unter 100° schmelzbar und lässt sich, wenn es vollkommen trocken ist, bei 180° unverändert überdestilliren; kommt es aber mit Wasserdämpfen zusammen, so wird es unter starker Ammoniakbildung zersetzt. Es ist sowohl in kaltem als in warmem Wasser leicht löslich; seine Alkohol-Lösung reagirt nicht mit Silbersalzen. Bei der freiwilligen Verdunstung derselben bildet es

so grofse und regelmäfsige Krystalle, wie nicht leicht ein anderer Körper.

Es besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	6	40,491
Wasserstoff .	14	7,848
Stickstoff . .	2	15,726
Sauerstoff . .	4	35,935

Atomgewicht $= 1113{,}14$. $(C^4H^{10}O + CO^2) + (N^2H^4 + CO)$. Dumas fand das specif. Gewicht in Gasform $= 3{,}14$. Wenn sich die 26 einfachen Volumina zu 4 Vol. condensirt haben, so ist das berechnete specif. Gewicht $= 3{,}0759$.

Dumas nahm an, dass das Atom dieser Aetherart doppelt so grofs sei, und dass darin 2 At. Aethyloxyd mit 1 At. Urenoxyd-Ammoniak (Harnstoff) verbunden seien, und davon wurde die Benennung abgeleitet. In der That haben auch 2 At. Carbamid dieselbe procentische Zusammensetzung wie 1 At. Urenoxyd-Ammoniak; aber zu der Zeit, wo Dumas seine Versuche anstellte, war es noch nicht möglich, die rationelle Zusammensetzung zu ahnen, besonders da noch keine Aminsäure bekannt war.

Wurtz hat angegeben, dass, wenn man Chlorcyan in wasserfreiem Alkohol auflöst und die Lösung sich selbst überlässt, besonders in gelinder Wärme und im Sonnenschein, sich Krystalle von Salmiak bilden, und dass, wenn dieses beendigt ist, die Flüssigkeit den Geruch nach Chlorcyan verloren hat. Sie giebt dann bei der Destillation Aethylchlorür, darauf Alkohol und zuletzt fängt carbaminsaures Aethyloxyd an sich zu sublimiren, was durch Verdunstung der rückständigen Lösung krystallisirt erhalten werden kann. In Betreff der Bildung von Salmiak, so scheint dieser hier das Product eines anderen, gleichzeitig stattfindenden Verwandlungsprocesses zu sein, weil 1 Aequivalent Chlorcyan, C^2N^2Gl, und 2 At. Alkohol, $C^8H^{24}O^4$, alle Elemente zur Bildung von 1 At. carbaminsaurem Aethyloxyd und 1 At. Aethylchlorür enthalten.

Urencarbaminsaures Aethyloxyd ist von Liebig und Wöhler entdeckt worden, welche es dadurch hervorbrachten, dass sie die Dämpfe von wasserhaltiger Cyansäure in Alkohol condensirten. Bei der Analyse des auf diese Weise erhaltenen krystallisirten Körpers fanden sie ihn so zusammengesetzt, als

wäre er entweder zweifach-cyansaures Aethyloxyd, verbunden mit 3 At. Wasser, $\dot{A}e\dot{C}y^2 + 3\dot{H}$, oder zweifach-cyanurensaures*) Aethyloxyd, verbunden mit 1 At. Wasser. Die erstere Ansicht war wegen des grofsen Wassergehaltes ungewöhnlich und beide wichen aufserdem von sauren Aethyloxydverbindungen in dem wesentlichen Umstande ab, dass der Körper keine saure Reaction zeigt und sich nicht mit Basen zu Aethyldoppelsalzen vereinigt. Durch diese Abweichungen wurden später Liebig und Wöhler veranlasst, die Abscheidung der Säure von dem Aethyloxyd durch eine Basis zu versuchen und das dadurch entstandene Salz zu studiren. Dabei fanden sie, dass die Base mit einer vorher ganz unbekannten Säure verbunden war, und dass sich das Aethyloxyd in Alkohol verwandelt abschied. Die neue Säure nannten sie *Allophansäure*, von ἄλλος, anders, und φαίνω, ich scheine, weil sie lange Zeit eine andere Säure zu sein geschienen hatte, als sie ist. Bei der Analyse fanden sie darin 4 At. Stickstoff und ihre Zusammensetzung überhaupt $= C^4H^6N^4O^5$. — In Betracht der Leichtigkeit, womit die Cyansäure bei der Berührung mit Wasser in 1 At. Urenoxyd-Ammoniak (Harnstoff) und in 2 At. Kohlensäure verwandelt wird, scheint eine grofse Wahrscheinlichkeit darin zu liegen, dass bei der Bildung dieses Aethers etwas Aehnliches stattfinden möge. 2 At. wasserhaltige Cyansäure bringen die angeführte Umsetzung mit 2 At. Wasser hervor. Mit nur 1 At. Wasser entsteht $C^4H^6N^4O^5$, was gerade die Zusammensetzung ist, welche die Allophansäure hat. Ueberlegt man dann, wie diese Verbindung zusammengesetzt sein kann, so zeigt es sich, dass sie bestehen muss aus 1 At. Urenoxyd $= C^2H^2N^2O^2$, 1 At. Carbamid $= NH^2\dot{C}$ und 1 At. Kohlensäure $= \ddot{C}$. Es fehlt 1 Aequivalent Wasserstoff, um Ammoniak in dem Urenoxyd-Ammoniak auszubilden, welches also auf Urenoxyd-Amid stehen geblieben ist, und 1 At. Sauerstoff, um die beiden abgeschiedenen Atome Kohlenstoff in Kohlensäure zu verwandeln, weshalb das eine als Kohlenoxyd in Verbindung mit dem Urenoxyd-Amid bleiben musste. Und da das Atom Alkohol, welches das Wasseratom abgegeben hatte, 1 At. Aethyloxyd lieferte, so hat sich dieses mit der auf diese Weise gebildeten, mit Urencarbamid gepaarten Kohlensäure vereinigt zu der neuen Aetherart. Aus diesen

*) In der Cyanurensäure 4 At. von jedem Grundstoffe genommen.

nun entwickelten Gründen habe ich den empirischen Namen Allophansäure in den rationellen *Urencarbaminsäure* umgeändert.

Urencarbaminsaures Aethyloxyd wird auf die Weise erhalten, dass man die wasserhaltige Cyansäure, welche sich bei der trockenen Destillation der Cyanurensäure entwickelt, in wasserfreiem Alkohol auffängt, der aufsen mit kaltem Wasser umgeben ist, um zu verhindern, dass er sich nicht gar zu stark erwärmt. Aus der gesättigten warmen Lösung schiefst dann der Aether beim Erkalten an, und wenn die Flüssigkeit kalt ist, so scheidet er sich pulverförmig daraus ab. Man kann auch die Cyansäure mit wasserfreiem Aether erhitzen, dem Gemische $\frac{1}{8}$ wasserfreien oder fast wasserfreien Alkohol hinzusetzen, und die Flüssigkeit in einem offenen Gefäfse 24 Stunden lang in Ruhe stellen, wobei der neue Aether in Krystallen von 1 bis 2 Linien Länge anschiefst.

Die Mutterlauge von der Bereitung dieser Aetherart giebt nach dem Verdunsten carbaminsaures Aethyloxyd, dessen Bildung jedoch unabhängig von der des vorhergehenden ist.

Das urencarbaminsaure Aethyloxyd wird aus einer Lösung in einem siedenden Gemenge von Alkohol und Aether umkrystallisirt, indem man sie so langsam wie möglich erkalten lässt. Es schiefst dann in regelmäfsigen, farblosen, durchsichtigen, etwas perlmutterglänzenden Prismen an. Diese Krystalle sind ohne Geruch und Geschmack. In kaltem Wasser lösen sie sich so gut wie nicht auf, von kochendem Wasser werden sie aber in so bedeutender Menge aufgelöst, dass nachher die erkaltende Flüssigkeit zu einer, aus feinen, seideartigen Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Diese Lösung röthet nicht das Lackmuspapier. Von Alkohol und Aether werden sie aufgelöst. Sie schmelzen leicht zu einem farblosen durchsichtigen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. In einem offenen Gefäfse stärker erhitzt, verflüchtigt sich ein Antheil als geruchloser Rauch, welcher, indem er in der Luft zu höchst feinen Nadeln krystallisirt, voluminöse, sehr leichte Flocken bildet, welche in der Luft umherfliegen, und wovon sich ein Theil auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse bildet. Der Dampf dieses Aethers lässt sich anzünden und brennt dann mit ähnlich gefärbter Flamme wie Cyangas. Bei der trockenen Destillation sublimirt sich nur eine kleine Menge

davon; ein wenig über dem Siedepunkt der Schwefelsäure zersetzt er sich in überdestillirenden Alkohol und in Cyanurensäure. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen ihn ohne Zersetzung auf. Er wird von kaustischem Ammoniak in gröfserer Menge als von Wasser aufgelöst, was aus der Lösung anschiefst, ist frei von Ammoniak. Vermischt man die Lösung dieser Aetherart in Wasser mit basischem acetylsaurem Bleioxyd oder mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht kein Niederschlag, selbst nicht, wenn man noch Ammoniak hinzufügt. Es besteht, nach der Analyse von Liebig und Wöhler, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	8	36,402		
Wasserstoff . .	16	6,048	Aethyloxyd . . .	28,038
Stickstoff . .	4	21,210	Urencarbaminsäure	71,962
Sauerstoff . .	6	36,340		

Atomgewicht = 1650,92. $C^4H^{10}O + C^4H^6N^4O^5 = \dot{A}e\ddot{C} + NH^2\dot{C} + C^2H^2N^2O^2$. Es entsteht unmittelbar aus 1 At. Alkohol und 2 At. wasserhaltiger Cyansäure.

Verwandlungen dieser Aetherart. *a*) Durch *trockene Destillation* wird sie, wie bereits angeführt wurde, zersetzt, in Alkohol und in Cyanurensäure, welche krystallinisch zurückbleibt, wenn keine zu hohe Temperatur angewandt worden war. *b*) Durch *Kalihydrat*, verdünnt und kalt, wird sie allmälig getheilt in Alkohol und in Urencarbaminsäure. Wird sie aber mit der Lauge gekocht, so tritt 1 At. Wasser aus der Säure aus, wodurch sich diese in Cyanurensäure verwandelt.

Die *Urencarbaminsäure* kann, gleichwie die gepaarten Kohlensäuren im Allgemeinen, nicht in wasserhaltiger Form existiren, weil sie sich mit den Bestandtheilen von Wasser vereinigt zu Kohlensäure und Urenoxyd-Ammoniak. Aber durch vorsichtige Behandlung des Aethers mit Barythydrat wird die Säure von dem Aethyloxyd auf Baryt übertragen, und man erhält ein Barytsalz, welches durch schwefelsaure Salze zersetzt werden kann und dadurch die urencarbaminsauren Salze von anderen Basen giebt. Wird der Aether mit wenig Barythydrat und Barytwasser zu einem Brei zusammengerieben, so löst sich der Aether allmälig auf, während ein Ueberschuss von Barythydrat unaufgelöst bleibt. Die Lösung wird in eine Flasche filtrirt, welche verschlossen und einige Tage lang sich selbst überlassen wird. Dabei setzt sich allmälig das Barytsalz

in isolirten, durchsichtigen, runden Aggregaten von feinen Krystallen ab, die jedoch zuweilen zu einer Kruste zusammen gewachsen erhalten werden. Die Krystalle lösen sich von dem Glase ab, während sie noch in der Flüssigkeit liegen, die wohl umgeschüttelt wird, um sie von dem kohlensauren Baryt abzuschlämmen, welcher sich gebildet haben kann. Das Salz wird dann mit wenigem kalten Wasser gewaschen und in offener Luft auf Löschpapier ohne Erwärmung getrocknet. Nach der Analyse dieses Salzes besteht die Säure darin aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	4	25,292
Wasserstoff . .	6	3,151
Stickstoff . . .	4	29,471
Sauerstoff . .	5	42,086

Atomgewicht = 1188,04 . $\ddot{C} + \dot{C}NH^2 + C^2H^2N^2O^2$.

Sie giebt mit den Basen Salze, welche, so weit sie untersucht sind, krystallisiren. Die mit Alkalien oder alkalischen Erden reagiren alkalisch. Ihre Auflösung verträgt nicht das Kochen, indem sie dadurch auf die Weise zersetzt werden, dass sie die Bestandtheile von 1 At. Wasser aufnehmen; das Urenoxyd-Amid vereinigt sich mit 1 Aequivalent Wasserstoff, und das Kohlenoxyd mit dem Sauerstoff zu Kohlensäure. Die ursprüngliche Kohlensäure bleibt mit der Base in Verbindung, während die neu gebildete durch das Kochen gasförmig ausgetrieben wird. Das Urenoxyd-Ammoniak bleibt in der Auflösung zurück, und kann nach der Verdunstung mit Alkohol ausgezogen oder als salpetersaures Urenoxyd-Ammoniak auskrystallisirt werden. Salpetersäure bringt ohne Beihülfe von Wärme diese Reaction hervor, indem sie die Urencarbaminsäure von der Base abscheidet und beide Atome Kohlensäure ausgetrieben werden. Wird das wasserfreie Barytsalz der trockenen Destillation unterworfen, so entwickelt sich keine Spur von Wasser, sondern von 1 At des Salzes sublimirt sich 1 At. carbaminsaures Ammoniumoxyd ($\dot{N}H^4\ddot{C} + NH^2\dot{C} = 2NH^3\ddot{C}$), und in der Retorte bleibt 1 At. geschmolzener cyansaurer Baryt zurück. Die Formel für diese Salze ist $= \dot{R}\ddot{C} + Ad\dot{C} + C^2H^2N^2O^2$.

Urencarbaminsaures Kali schiefst beim Verdunsten im Exsiccator in Blättern an, welche denen von chlorsaurem Kali ähnlich sind.

Urencarbaminsaures Natron wird erhalten, wenn man schwefelsaures Natron mit wenig Wasser und dem Barytsalz im Ueberschuss zusammenreibt, das neugebildete Salz in wenig mehr Wasser auflöst, die Lösung filtrirt und Alkohol oben darauf giefst, worauf das Salz allmälig in feinen Prismen daraus anschiefst. Wird die Flüssigkeit im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, so bleibt das Salz amorph, gelatinirt und in's Blaue schillernd zurück.

Urencarbaminsaure Baryterde. Die Bereitung derselben ist bereits angeführt worden. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber sie löst sich darin doch vollständig auf. Wird die Lösung gekocht, so scheidet sich kohlensaurer Baryt ab, während sich Kohlensäuregas entwickelt und Urenoxyd-Ammoniak in der Lösung zurückbleibt. Durch kohlensaures Ammoniumoxyd wird kohlensaurer Baryt daraus niedergeschlagen, worauf aus der Lösung nur Urenoxyd-Ammoniak wieder erhalten wird. Es ist jedoch unsicher, ob nicht durch genaue Zersetzung mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd ein Ammoniumoxydsalz von dieser Säure erhalten werden kann, wenigstens in aufgelöster Form.

Urencarbaminsaure Kalkerde wird allmälig aus einer Lösung des Aethers in Kalkwasser krystallisirt erhalten. Sie ist schwerer löslich als das Barytsalz.

Die löslichen urencarbaminsauren Salze werden nicht durch die Salze von Blei oder von Silber gefällt.

Kohlenchlorür-carbaminsaures Aethyloxyd. Diese Aetherart ist von Stenhouse entdeckt worden. Sie hat einige Aehnlichkeit mit der vorhergehenden, und wird erhalten, wenn man trockenes Chlorgas in eine Auflösung von Cyanwasserstoffsäure oder Quecksilbercyanid leitet. 4 bis 5 Unzen Quecksilbercyanid werden äufserst fein pulverisirt, in einer tubulirten Retorte mit einer gleichen Gewichtsmenge starken Alkohols übergossen und damit anfangs gelinde erhitzt, so dass die Alkohollösung völlig gesättigt wird. Dann wird die Retorte in Wasser gestellt und durch dieses so abgekühlt, dass die Masse in einer niedrigeren Temperatur erhalten wird, und ein so langsamer Strom von trockenem Chlorgas eingeleitet, dass sich die Flüssigkeit nicht erhitzt. Findet dieses statt, so bildet sich Chlorcyan so rasch, dass es weggeht, was hier nicht Absicht ist. Nachdem das Einleiten des Chlorgases einige Zeit fort-

gesetzt worden ist, beginnt eine Entwickelung von Kohlensäuregas und Abscheidung von Salmiak in Krystallen. Man unterbricht dann das Einleiten des Chlors, weil sonst das Product dadurch wieder zersetzt werden würde.

Das Liquidum wird nun mit Wasser gemengt, welches den Salmiak auflöst, aber andere Krystalle in langen, silberweifsen Nadeln abscheidet. Geschieht die Verdünnung mit heifsem Wasser, so scheiden sich diese langsamer ab, aber dann gröfser und regelmäfsiger. Sie werden durch Waschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge befreit und sie sind dann rein. Die Lösung enthält aufser Salmiak das Doppelsalz von Quecksilberchlorid und Chlorammonium.

Die Bereitung mit Cyanwasserstoffsäure geschieht auf dieselbe Weise.

Die neue Verbindung krystallisirt in langen, weifsen, biegsamen, silberglänzenden Nadeln, welche wie schwefelsaures Chinin aussehen. Sie ist neutral, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei + 140° und beginnt sich zu sublimiren. Wird sie aber bis zu + 160° erhitzt, so fängt sie an sich zu zersetzen mit dem Geruch nach benzoësaurem Aethyloxyd. Sie lässt sich entzünden und verbrennt mit einer grofsen gelben Flamme ohne Rauch. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, löst sich aber etwas mehr in siedendem, aus dem sie beim Erkalten wieder anschiefst. In Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich und sie krystallisirt bei deren Verdunstung. Aus der Lösung in beiden wird sie durch Wasser abgeschieden. Sie löst sich in kaustischem Ammoniak in der Wärme auf und setzt sich beim Erkalten in Krystallen daraus wieder ab. Von kaustischem Kali wird sie zersetzt unter Entwickelung von Ammoniak, und die Flüssigkeit färbt sich dadurch braun. Schwefelsäure löst sie ohne Zersetzung auf und Wasser scheidet sie dem Ansehen nach unverändert wieder daraus ab. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	8	35,212
Wasserstoff . .	14	5,119
Stickstoff . .	2	10,257
Chlor . . .	2	25,974
Sauerstoff . .	4	23,438

Atomgewicht = 1706,66 . $C^4H^{10}O + C^4H^4N^2Cl^2O^3$. Die

Bestandtheile der Säure lassen sich zusammenfügen zu 1 Atom Carbaminsäure gepaart mit 1 Atom Kohlenchlorid $= \ddot{C} + NH^2\dot{C} + C\text{Ɛl}$. Bei Anwendung des Wortes Kohlenchlorür in dem Namen dieser Aetherart bemerke ich, dass Kohlenchlorür und Kohlenchlorid als gleich bedeutend angenommen werden können, und dass, wenn der Zusatz super für die höheren Chlorverbindungsstufen weggelassen wird, z. B. im Kohlen-Acichlorid, die Anwendung von Kohlenchlorid hier leicht die Vermuthung veranlassen kann, dass Kohlensuperchlorid darin enthalten wäre. Stenhouse, welcher es für unsicher hielt, ob dieser Körper eine Aetherart sei, nahm eine von Liebig gegebene Deutung an und betrachtete ihn als eine Verbindung von 3 Atomen Aldehyd, 2 Atomen Chlorcyan und 5 Atomen Wasser, mit einem doppelt so hohen Atomgewicht, wie das angegebene. Diese Ansicht scheint Versuche verhindert zu haben, die Kohlenchlorür-Carbaminsäure von dem Aethyloxyd auf andere Basen zu übertragen.

Ein älterer Versuch von Aimé, bei dem Chlorgas in eine Lösung von Quecksilbercyanid in Alkohol geleitet und die Alkoholflüssigkeit dann destillirt wurde, gab ein von dem vorhergehenden abweichendes Resultat, indem sich der gebildete Aether bei der Destillation zersetzte und eine andere Aetherart dem Alkohol in die Vorlage folgte, woraus er durch Wasser abgeschieden wurde. Dieser Aether ist farblos, riecht und schmeckt knoblauchartig, zugleich an Bittermandelöl erinnernd. Sein specif. Gewicht ist $= 1{,}12$ und sein Siedepunkt unter $+ 50^{\circ}$. Er gehört also zu den flüchtigeren. Er verbrennt mit einer purpurrothen Flamme, wie eine Cyanverbindung, und gleichzeitig mit dem Geruch nach Salzsäure. Er löst sich in Wasser und in Alkohol, aber bei dieser Lösung findet zugleich eine Zersetzung statt, deren Producte nicht untersucht worden sind. Von Ammoniak wird er mit Gas-Entwickelung zersetzt. Aimé nennt ihn *Chlorcyanäther*, und giebt an, dass er nach einer damit angestellten Analyse aus $C^5H^{10}NClO$ bestehe. Da weder Stickstoff noch Chlor zu halben Aequivalenten in Verbindungen eingehen, so muss die Anzahl der Grundstoffe wenigstens verdoppelt werden zu $C^{10}H^{20}N^2Cl^2O^2$. Nach dieser Anzahl von Atomen würde er eine Verbindung sein können von 1 Atom Aethylchlorür und 1 Atom cyansaurem Aethyloxyd $= Ae\text{Ɛl} + \dot{A}e\,\dot{\text{Ɛ}}y$, woraus sich dann auch der niedrige

Siedepunkt würde erklären lassen. Inzwischen ist diese Aetherart interessant genug, um eine neue Untersuchung wünschenswerth zu machen.

Aetherarten von Metallsäuren sind noch nicht untersucht. Sie existiren wahrscheinlicherweise eben so sicher, wie die von Borsäure und von Kieselsäure. D'Arcet d. J. hat durch Auflösen von wasserfreier Arseniksäure in wasserfreiem Alkohol, analog wie bei der Phosphorsäure, eine gepaarte Aether-Arseniksäure hervorgebracht. Er hat jedoch nicht die Verbindung ausführlich studirt, und giebt darüber nur an, dass sie mit Baryterde ein Salz bildet, dessen Zusammensetzung er nach der damit ausgeführten Analyse zu $\dot{B}a + 2\dot{A}e \cdot + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}s$ berechnet. Aber die gefundenen Zahlen weichen in dem Gehalte an Baryterde und Arseniksäure zu sehr von denen ab, welche erhalten worden sein müssten, so dass das von ihm analysirte Salz deutlich gemengt gewesen ist. In Betreff der 2 Atome Aethyloxyd darin, welche die Analyse deutlich darlegt, so verdient dies, gleichwie die Aether-Arseniksäure im Allgemeinen, eine weiter ausgeführte Untersuchung.

Von keiner anderen Metallsäure kennt man eine Aethyloxyd-Verbindung, ungeachtet die Behandlung der Biacichloride davon mit wasserfreiem Alkohol einen leichten Ausweg darbieten dürfte, sie hervorzubringen, während mit den Superchloriden vielleicht basische Verbindungen entstehen, im Fall solche existiren können. Auswechselungen zwischen metallsaurem Kali und schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali wären ebenfalls zu versuchen.

Aetherarten von Säuren mit zusammengesetztem Radical. Die Anzahl derselben ist fast eben so grofs, wie die dieser Säuren selbst. Einige dieser Säuren haben nicht mit Aethyloxyd verbunden werden können, aber es ist ungewiss, ob dieses von einem Mangel an Vereinigungs-Fähigkeit herrührt, oder ob die richtige Methode zu ihrer Vereinigung nicht erkannt wurde.

Formylsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{Fo}$, Ameisenäther, im Jahre 1777 von Johann Afzelius*) in Upsala entdeckt. Buchholz und Gehlen haben ihn nachher näher beschrieben. Wiewohl die höchst concentrirte Formylsäure den Alkohol katalysiren

*) Im Auslande gewöhnlich Arvidson genannt.

und damit formylsaures Aethyloxyd hervorbringen kann, so geschieht dies doch so schwierig, dass man dadurch nur eine geringe Ausbeute erhält.

Nach Liebig erhält man diese Aetherart am besten, wenn man 7 Thle. wasserfreies formylsaures Kali in einen Glaskolben bringt und 6 Thle. 90procentigen Alkohol darüber giefst. Die Oeffnung des Kolbens wird mit einem guten Kork verschlossen, durch welchen 1) ein offenes Rohr geht, welches in dem Kolben hinab bis unter die Oberfläche des Alkohols reicht, und welches aufserhalb des Korks zu einem Trichter ausgeblasen ist, und 2) eine gewöhnliche Ableitungsröhre für das Destillat, welche in gebräuchlicher Art durch ein weiteres Rohr geht, worin ein langsamer Strom von kaltem Wasser von unten nach oben geführt werden kann, um dadurch die Dämpfe in der Ableitungsröhre völlig zu condensiren (Siehe den letzten Theil, Taf. 1, Fig. 17). Durch den Trichter werden vorsichtig und in kleinen Portionen nach einander 10 Theile concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt, wodurch sich die Masse sehr stark erhitzt, so dass schon dadurch ein guter Theil von dem Aether abzudestilliren anfängt. Pierre schreibt folgende Vorsichtsmaafsregeln vor: Am besten ist es, die Masse beim Zumischen der Säure von Zeit zu Zeit erkalten zu lassen und sie nach der Erwärmung, welche durch den letzten Zusatz entsteht, bei vorsichtig regiertem Feuer zu destilliren, weil sie leicht stöfst und dadurch ein Theil von der Salzmasse übergeworfen werden kann. Die Masse bläht sich zuletzt auf und schäumt, indem sie sich immer mehr braun färbt. Das Destillat wird in kleinen Portionen nach einander zu einem gleichen Volum Kalkmilch gesetzt, mit der Vorsicht, dass sich die Masse nicht erhitzt, daher das Gefäfs mit der Kalkmilch in kaltes, am besten in mit Eis vermischtes Wasser gestellt werden muss. Man setzt dann Chlorcalcium in Stücken hinzu und lässt 24 Stunden lang stehen. Die Flüssigkeit hat sich dann in drei Schichten getheilt: die obere ist fast reiner Aether, die unterste eine Lösung von Chlorcalcium in Wasser und Alkohol mit formylsaurem Kalk und Kalkhydrat, und die mittlere ist ein Gemenge. Der abgeschiedene Aether wird rectificirt in einer Temperatur, welche nicht + 70° übersteigt, und das Destillat noch ein Mal über ein Gemenge von Chlorcalcium mit weniger wasserfreier Talkerde rectificirt.

Wöhler hat folgende Methode angegeben, um gleichzeitig sowohl Formylsäure als auch Aethyloxyd hervorzubringen. Man vermischt 10 Thle. Stärke mit 37 Thln. höchst fein geriebenen Braunsteins, übergiefst sie in einer Retorte mit einem Gemisch von 30 Thln. Schwefelsäure, 15 Thln. Wasser und 15 Thln. Alkohol von 0,838, legt dann einige wenige Kohlen unter die Retorte und unterhält ein gelindes Sieden, so lange das Uebergehende noch Aether enthält. Das Destillat wird mit Chlorcalcium gesättigt und der Aether im Wasserbade davon abdestillirt, was noch ein Mal wiederholt wird. Dabei wird der Aether durch Chlorcalcium gelb und setzt dann auf dem Gefäfse kleine weifse harte Krystalle ab. Die Farbe leitete Wöhler von Eisenchlorid her und die Krystalle hielt er für eine Verbindung von Chlorcalcium mit Alkohol, welche in dieser Aetherart löslich ist und in dem Mafse daraus anschiefst, als sich mehr Chlorcalcium auflöst. Von diesen Einmengungen wird jedoch der Aether durch die zweite Rectification frei.

Das formylsaure Aethyloxyd ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Es riecht stark und angenehm nach Pfirsichkernen, und schmeckt zuerst auch ähnlich, aber hernach ganz stark nach Ameisen. Nach Liebig ist sein Geruch dem von Arak ähnlich. Es bleibt noch bei — 33° leichtflüssig. Sein specifisches Gewicht ist verschieden angegeben worden, vermuthlich in Folge einer ungleich vollständigen Befreiung von Alkohol. Nach Pierre ist es 0,9356 bei 0°, nach H. Kopp 0,9188 bei + 17°. Sein Siedepunkt ist, nach Pierre, + 55°,3 unter 0 ,750 Druck. Sein Siedepunkt muss um so höher und sein specif. Gewicht um so niedriger sein, je reiner es von Alkohol ist, welcher einen höheren Siedepunkt und ein niedrigeres specifisches Gewicht hat. Es brennt mit blauer, an der Spitze und den Rändern hellgelber Farbe. Ein Theil ist in 9 Theilen Wassers von + 18° auflöslich, und nach einiger Zeit findet man diese Auflösung in ein Gemenge von verdünnter Formylsäure und Alhohol verwandelt. Mit Alkohol lässt es sich nach allen Verhältnissen vermischen, und wird daraus durch Wasser gefällt. Es ist nach allen Verhältnissen mischbar mit Aether.

Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff .	6	48,695	Aethyloxyd	50,01
Wasserstoff .	12	8,090	Formylsäure	49,99
Sauerstoff .	4	43,215		

Atomgewicht = 925,60 . $C^4H^{10}O + C^2H^2O^3$. Liebig fand sein specif. Gewicht in Gasform = 2,573. Wenn 1 Atom wasserhaltige Formylsäure 2 Volumen ausmacht und diese sich mit 2 Vol. Aethyloxyd ohne Condensation zu 4 Vol. vereinigt haben, so wird das specifische Gewicht nach der Rechnung = 2,5577.

Zweifach-formyloxyd-schwefelsaures Aethyloxyd ($\dot{A}e\ddot{S} + C^2H^2O) + (\dot{H}\ddot{S} + C^2H^2O)$. Melsens hat gefunden, dass, wenn man formylschwefelsaures Silberoxyd (Th. III. S. 940) als feines Pulver in Alkohol aufschlämmt und mit Salzsäuregas gesättigten Alkohol hineintropft, bis genau der Silbergehalt abgeschieden worden ist, diese Aetherart in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Nach dem Verdunsten im luftleeren Raume über Schwefelsäure bleibt sie in Gestalt eines sauren Syrups zurück, welcher die Salze von Baryt und Silber nicht fällt, und welcher kohlensaure Salze mit Brausen zersetzt, unter Bildung von Doppelsalzen mit den Basen.

Von diesen ist jedoch nur das Silbersalz untersucht worden, welches erhalten wird, wenn man den sauren Syrup in Wasser auflöst und mit kohlensaurem Silberoxyd sättigt, worauf man ihn im luftleeren Raume verdunstet. Das Salz besteht aus $\dot{A}e\ddot{S}C^2H^2O + \dot{A}g\ddot{S}C^2H^2O$. Es ist in Wasser so leicht löslich, dass es kaum eher anfängt zu krystallisiren, als bis die Flüssigkeit zu einem Aggregat von Krystallen erstarrt, welche, im Exsiccator auf Löschpapier ausgebreitet, zu einem perlmutterglänzenden Blatt zusammenhaften. Es schmilzt bei + 100°, giebt darüber Aether ab, ohne sich zu schwärzen, und fängt dann an fest zu werden. Beim stärkeren Erhitzen bläht es sich auf, schwärzt sich und giebt entzündliche Gase. Das Salz zerfliefst in der Luft, wird dunkel im Lichte, löst sich in wasserfreiem Alkohol auf und schiefst aus einer in der Wärme gesättigten Lösung darin beim Erkalten in weifsen perlmutterglänzenden Schuppen an.

Acetylsaures Aethyloxyd (Essigäther), $\dot{A}e\bar{A}c$, findet sich gebildet in geringer Menge in Weinen, und ist auch in ge-

ringer Menge in dem aus Wein bereiteten Branntwein, welcher Cognac genannt wird, enthalten. Es ist schon seit 1759 bekannt, wo es von Lauraguais entdeckt wurde. Ueber das Vermögen der Acetylsäure, den Alkohol zu katalysiren, gilt dasselbe, was bei der Formylsäure angeführt worden ist. Dieses Vermögen ist jedoch etwas geringer, wie das der Formylsäure.

Man bereitet es gewöhnlich aus einem wasserfreien acetylsauren Salze durch Destillation mit Schwefelsäure und Alkohol. Die meistens dazu angewandten Salze sind: acetylsaures Natron, wovon 10 Thle. auf 16 Thle. concentrirter Schwefelsäure und 10 Thle. 85procentigen Alkohols genommen werden, und acetylsaures Bleioxyd, wovon im wasserfreien Zustande 16 Thle. mit 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 4½ Thl. 85procentigen Alkohols behandelt werden. Der Alkohol wird vorher vorsichtig mit der Schwefelsäure vermischt, so dass sie sich nicht stärker erhitzen, als zur Bildung von zweifach-schwefelsaurem Aethyloxyd erforderlich ist, und das Gemisch dann auf das Salz gegossen. Die Destillation geschieht am besten nach dem beim formylsauren Bleioxyd angegebenen Verfahren aus einem Glaskolben durch den Kühlrohr-Apparat. Die Erhitzung geschieht im Wasserbade und sie wird fortgesetzt, bis etwas mehr, als dem Volum des angewandten Alkohols entspricht, überdestillirt ist. Das Destillat wird in einen Glaskolben mit ungefähr dem gleichen Volum geschmolzenen Chlorcalciums in Stücken vermischt und, zur Wegnahme von freier Säure, mit wenigem feingeriebenem ungelöschten Kalk vermischt. Kalkhydrat wirkt rascher, aber es zersetzt auch immer etwas von dem Aether. Nach 12 oder am besten nach 24 Stunden wird der Aether abdestillirt. Der Alkohol hängt diesem Aether so hartnäckig an, dass es meistens erforderlich ist, den Aether noch ein Mal mit geschmolzenem Chlorcalcium zu behandeln. Das Liquidum, welches Chlorcalcium aufgelöst enthält, wird von dem Salze abgegossen und dann für sich im Wasserbade rectificirt.

Das acetylsaure Aethyloxyd ist ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum, riecht angenehm ätherartig und schmeckt brennend. Bei + 15° ist sein specifisches Gewicht = 0,89 und bei 0°, nach Pierre, = 0,90691. Sein Siedepunkt bei 0m,76 Barometerhöhe ist nach demselben Chemiker + 74°,14.

Es lässt sich leicht entzünden, löst sich bei + 17° in 7½ Thl. Wasser, und kann durch Auflösen von Chlorcalcium darin dem gröfsten Theile nach daraus wieder abgeschieden werden. Mit Alkohol und Aether vermischt es sich nach allen Verhältnissen. Im völlig wasserfreien Zustande kann es in einer wohl verschlossenen Flasche unverändert aufbewahrt werden. Aber im wasserhaltigen Zustande trennen sich allmälig seine Bestandtheile, so dass sich ihm Acetylsäure und Alkohol einmischen. Von den Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden wird es auf dieselbe Weise leichter zersetzt, wie die meisten anderen Aetherarten. Als Lösungsmittel verhält es sich im Allgemeinen dem gewöhnlichen Aether ähnlich. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff .	8	54,593	Aethyloxyd	42,05
Wasserstoff .	16	9,070	Acetylsäure	57,95
Sauerstoff .	4	36,337		

Atomgewicht = 1100.80 . $C^4H^{10}O + C^4H^6O^3$. Dumas fand das specif. Gewicht in Gasform = 3,06. Wenn 1 Atom wasserfreie Acetylsäure 2 Volumen ausmacht, und sich diese mit 2 Volumen Aethyloxydgas vereinigt haben ohne Condensation zu 4 Vol., so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung = 3,0417. Es ist isomerisch mit wasserhaltiger Buttersäure, welche in Gasform dasselbe specifische Gewicht hat.

Das acetylsaure Aethyloxyd vereinigt sich in gelinder Wärme mit wasserfreiem Chlorcalcium, und die Verbindung löst sich in einem Ueberschuss von dem Aether auf, worauf sie beim Erkalten in Krystallen anschiefst, welche bei der trockenen Destillation das acetylsaure Aethyloxyd abgeben, ohne zu schmelzen und ohne ihre Form zu verlieren. Ein wenig Wasser scheidet den Aether ebenfalls ab.

Es bildet auch eine krystallisirte Verbindung mit wasserfreiem Zinnchlorid, welche durch Wasser zersetzt wird.

Löwig und Weidmann geben an, dass, wenn man wasserfreies acetylsaures Aethyloxyd in gelinder Wärme mit Kalium behandelt, ein Kalisalz erhalten wird, dessen Säure aus salpetersaurem Silberoxyd Silber reducirt, und welche sich in der Luft sehr rasch in Essigsäure verwandelt. Diese Versuche geben jedoch keine hinreichende Aufklärung über die Beschaffenheit der Säure, und der Gegenstand verdient eine neue Untersuchung.

Man glaubte, es gäbe eine Verbindung von 1 Atom Acetylsäure mit 3 Atomen Aethyloxyd auf den Grund einer Analyse, die Liebig von einem dafür gehaltenen Verwandlungsproduct von Alkohol machte, welches entsteht, wenn man diesen mit eingemengtem Platinschwarz sich bei einem gewissen begrenzten Zutritt der Luft oxydiren lässt. Aber Stass, welcher diesen Körper, den man Acetal genannt hat, genauer untersuchte, zeigte später, dass er eine andere Zusammensetzung hat.

Tartrylsaures Aethyloxyd. Die Tartrylsäure giebt, gleichwie die Schwefelsäure, keine isolirte neutrale Verbindung mit dem Aethyloxyd, sondern diese ist immer verbunden entweder mit wasserhaltiger Tartrylsäure oder mit einem tartrylsauren Salz. Diese Verbindungen sind von Guerin Vary entdeckt worden.

Zweifach-tartrylsaures Aethyloxyd (Aetherweinsäure), $\dot{A}e\overline{T}r + \dot{H}\overline{T}r$, wird erhalten, wenn man Tartrylsäure bei + 60 — 70° bis zur Sättigung in wasserfreiem Alkohol auflöst und die Lösung einige Stunden lang in dieser Temperatur erhält. Sie bildet sich auch ohne Beihülfe von Wärme, dann bedarf es aber dazu längerer Zeit. Der Alkohol löst dann eine geringere Menge von Tartrylsäure auf und man erhält weniger saures tartrylsaures Aethyloxyd, aber reiner, weil sich die Lösung in der Wärme leicht färbt. Die Flüssigkeit wird hierauf mit ein wenig Wasser versetzt, bis zur Syrupsdicke abgedunstet und in einer Verdunstungsglocke über Schwefelsäure sich selbst überlassen, wobei die Verbindung allmälig in Krystallen anschiefst. Sollte sie mit Krystallen von freier Tartrylsäure vermischt sein, so löst man sie in Wasser, sättigt die Lösung mit kohlensaurer Baryterde, bis zur Ausfällung der Tartrylsäure, worauf die aufgelöste Baryterde mit Schwefelsäure ausgefällt und die Lösung auf's Neue verdunstet wird.

Das zweifach-tartrylsaure Aethyloxyd krystallisirt in rhombischen Prismen, und die zuletzt übrig bleibende Mutterlauge trocknet zu einer farblosen Masse ein, welche dieselbe Verbindung ist. Es ist geruchlos und schmeckt süfslich sauer, aber viel weniger sauer, als Tartrylsäure. Es ist schwerer als Wasser, kann entzündet werden und brennt mit blauer Flamme und dem Geruch der Brenzweinsäure. Bei + 30° wird es weich, bei + 90° schmilzt es zu einem syrupdicken Liquidum, bei + 140° fängt es an zersetzt zu werden, und ist bei + 165°

in völligem Kochen, wobei Alkohol, Wasser, acetylsaures Aethyloxyd, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas fortgehen, die von der Zerstörung der Tartrylsäure durch trockene Destillation herrühren. In Wasser ist es so leicht löslich, dass es an der Luft zerfliefst. In Alkohol ist es leicht löslich, aber unlöslich in Aether. Wird seine verdünnte Lösung in Wasser einige Zeit sich selbst überlassen, so zersetzt es sich darin vollkommen in Tartrylsäure und Alkohol. Es löst Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, auf Zinn wirkt es aber nicht. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Entwickelung von schwefliger Säure aufgelöst. Mit Salpetersäure bildet es Oxalsäure. Guerin Vary fand es zusammengesetzt aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff .	12	40,492	Aethyloxyd	20,792
Wasserstoff .	20	5,606	Tartrylsäure	74,156
Sauerstoff .	12	53,902	Wasser .	5,052

Atomgewicht = 2226,24 . ($C^4H^{10}O + C^4H^4O^5$) + ($H^2O + C^4H^4O^5$). Wasserfrei, mit Basen verbunden, hat das zweifach-tartrylsaure Aethyloxyd 2113,76 Atomgewicht.

Mit anderen tartrylsauren Salzen bildet es Doppelsalze, wenn das Wasser in der vorhergehenden Verbindung mit einer Salzbasis vertauscht wird. Diese Basen können jedoch nicht in Gestalt von Hydraten angewandt werden, weil ein Ueberschuss das neutrale tartrylsaure Aethyloxyd zersetzt, sondern sie werden am besten als kohlensaure Salze dazu angewandt; noch besser ist es, die tartrylsaure Aethyloxyd-Baryterde durch ein schwefelsaures Salz zu zersetzen. Mit Alkalien bekommt man im entgegengesetzten Falle Alkohol und saure tartrylsaure Salze, die gefällt werden oder auskrystallisiren. Die tartrylsauren Aethyloxyd-Doppelsalze krystallisiren gewöhnlich leicht, sind in Wasser und wasserhaltigem Alkohol leichtlöslich, in starkem Alkohol aber sehr schwerlöslich, und fühlen sich fettig an. In einem offenen Gefäfse erhitzt können sie entzündet werden und brennen eine Weile mit einer, dem Alkohol ähnlichen, blauen Flamme. Bei der trockenen Destillation liefern sie Wasser, Alkohol, acetylsaures Aethyloxyd, und am Ende die gewöhnlichen Producte der zweifach-tartrylsauren Salze. Werden sie in trockener Gestalt mit kohlensaurem Alkali vermischt, und in einem Destillationsgefäfse bis

zu + 160° bis + 170° erhitzt, so geben sie Alkohol, acetylsaures Aethyloxyd und einen ölartigen Körper, der einen sehr bitteren Geschmack besitzt. Die Lösungen derselben in Wasser werden beim Kochen zersetzt, indem Alkohol weggeht und ein zweifach-tartrylsaures Salz gebildet wird. Sie enthalten alle Krystallwasser, welches sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure verlieren. Das Silberoxydsalz macht hiervon jedoch eine Ausnahme, indem dieses wasserfrei ist.

Tartrylsaures Aethyloxyd-Kali, $\dot{K}\overline{Tr} + \dot{A}e\overline{Tr}$, Aetherweinsaures Kali, krystallisirt in rhomboidalen Prismen mit Winkeln von 124° und 56°, die an den spitzeren Kanten mit einem Winkel von 112° 30′ abgestumpft sind. Es wird in seiner gleichen Gewichtsmenge kalten Wassers und in allen Verhältnissen kochenden Wassers aufgelöst. Von kaltem 55procentigen Alkohol wird es nicht aufgelöst, etwas aber beim Kochen. Es schmilzt bei + 205°. Es enthält 4 Proc. oder 1 Atom Krystallwasser.

Tartrylsaures Aethyloxyd-Natron, $\dot{N}a\overline{Tr} + \dot{A}e\overline{Tr} + 2\dot{H}$, schiefst in Blättern an.

Tartrylsaures Aethyloxyd-Ammoniumoxyd, $\dot{A}m\overline{Tr} + \dot{A}e\overline{Tr} + x\dot{H}$, schiefst in feinen, seideglänzenden, biegsamen Nadeln an.

Tartrylsaure Aethyloxyd-Baryterde, $\dot{B}a\overline{Tr} + \dot{A}e\overline{Tr} + 2\dot{H}$, wird erhalten, wenn bei der Bereitung des sauren Salzes die Flüssigkeit mit kohlensaurer Baryterde gesättigt und die gefällte tartrylsaure Baryterde abfiltrirt wird. Bei der Verdunstung der Flüssigkeit wird davon noch etwas mehr gebildet und gefällt, was man abscheidet und darauf die Flüssigkeit in einer Verdunstungsglocke über Schwefelsäure verdunsten lässt. Das Salz schiefst dann in zusammengruppirten Prismen oder in perlmutterglänzenden rhomboidalen Tafeln an. Es erweicht bei + 190° und schmilzt bei + 200° unter Entwickelung von Alkohol- und Aetherdämpfen. 100 Thle. Wasser lösen 38,12 Thle. von dem Salz bei + 23° auf, und beim Kochen 127,64 Thle. In wasserfreiem Alkohol ist es unlöslich, von 95procentigem Alkohol wird es aber ein wenig aufgelöst. Das krystallisirte Salz enthält 7 Proc. Wasser.

Tartrylsaure Aethyloxyd-Kalkerde, $\dot{C}a\overline{Tr} + \dot{A}e\overline{Tr} + 5\dot{H}$, krystallisirt in langen, platten rechtwinkeligen Prismen, schmilzt bei + 100° in ihrem Krystallwasser, welches allmälig weg-

dunstet und das Salz trocken zurücklässt; bei + 210° schmilzt sie auf's Neue, und fängt bei + 215° an zersetzt zu werden.

Tartrylsaures Aethyloxyd-Zinkoxyd, $\dot{Zn}\overline{Tr} + \dot{Ae}\overline{Tr} + x\dot{H}$, schiefst in rechtwinkeligen, sehr fettig anzufühlenden, prismatischen Krystallen an.

Tartrylsaures Aethyloxyd-Kupferoxyd, $\dot{Cu}\overline{Tr} + \dot{Ae}\overline{Tr} + 6\dot{H}$, krystallisirt in blauen, seideglänzenden Nadeln, die in der Luft verwittern.

Tartrylsaures Aethyloxyd-Bleioxyd, $\dot{Pb}\overline{Tr} + \dot{Ae}\overline{Tr}$, ist schwerlöslich in Wasser, und fällt aus einem Gemisch von acetylsaurem Bleioxyd mit saurem tartrylsauren Aethyloxyd in kleinen, weifsen, perlmutterglänzenden Krystallnadeln nieder.

Tartrylsaures Aethyloxyd-Silberoxyd, $\dot{Ag}\overline{Tr} + \dot{Ae}\overline{Tr}$, fällt durch doppelte Zersetzung des salpetersauren Silberoxyds mit dem Kalisalz nieder in feinen, kleinen Nadeln, die sich allmälig absetzen und in der Mitte dicker erscheinen. Durch Sonnenlicht wird es zuerst roth und darauf schwarz. In kaltem Wasser ist es wenig löslich. Bei + 100° wird es zersetzt, und liefert dabei, sowohl trocken, wie unter Wasser, reducirtes Silber, verträgt aber + 50° ohne verändert zu werden.

Traubensaures Aethyloxyd kann, gleichwie das tartrylsaure, nicht isolirt erhalten werden, sondern nur in Verbindung mit wasserhaltiger Traubensäure oder mit traubensauren Salzen.

Zweifach-traubensaures Aethyloxyd, $\dot{Ae}\overline{Uv} + \dot{H}^2\overline{Uv}$. Es ist von Guerin Vary entdeckt und beschrieben worden. Es wird vollkommen auf dieselbe Weise bereitet, wie das vorhergehende, schiefst auch in damit gleichen Krystallen an, die Endflächen stehen jedoch bei der Traubensäure-Verbindung schiefer. Im Uebrigen sind alle chemischen Verhältnisse damit gleich. In der Zusammensetzung besteht jedoch der Unterschied, dass die zwei Atome Wasser, welche die krystallisirte Traubensäure enthält, auch in die Krystalle des zweifach-traubensauren Aethyloxyds eingehen, wie folgende Analyse von Guerin Varry zeigt:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	12	38,544	Aethyloxyd	19,792
Wasserstoff .	22	5,870	Traubensäure	70,589
Sauerstoff . .	13	55,586	Wasser . .	9,619

Atomgewicht: 2338,72. $(C^4H^{10}O + C^4H^4O^5) + (2\,H^2O + C^4H^4O^5)$.

Im wasserfreien Zustande ist das Atomgewicht = 2113,76, oder eben so grofs wie das des tartrylsauren.

Mit anderen Basen bildet es Doppelsalze, worin die 2 Atome Wasser gewöhnlich bleiben. Das Verhalten dieser Salze in erhöhter Temperatur, zu Wasser, Alkohol, Hydraten der Basen u. s. w. ist ganz dasselbe, wie das der tartrylsauren Aethyloxyd-Doppelsalze. Diese Salze enthalten Krystallwasser, bisweilen mit dem der tartrylsauren Doppelsalze gleich, bisweilen in einem anderen Verhältniss, aber dieses Wasser verlieren sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure.

Traubensaures Aethyloxyd-Kali, $\dot{K}\overline{Uv} + \dot{Ae}\overline{Uv} + 2\dot{H}$, krystallisirt in quadratischen, an den Enden schief abgestumpften Prismen, deren Endflächen einen gröfseren Glanz haben als die Seitenflächen. Es enthält 7⅔ Proc. Krystallwasser.

Traubensaure Aethyloxyd-Baryterde, $\dot{Ba}\overline{Uv} + \dot{Ae}\overline{Uv} + 2\dot{H}$, krystallisirt in Warzen, die aus feinen Prismen zusammengewachsen sind, und ist in Alkohol unlöslich.

Traubensaures Aethyloxyd-Silberoxyd, $\dot{Ag}\overline{Uv} + \dot{Ae}\overline{Uv}$, gleicht in Allem dem entsprechenden tartrylsauren Salz.

Brenzweinsaures Aethyloxyd, $\dot{Ae}\,p\overline{Tr}$, ist von Gruner entdeckt und beschrieben, von Malaguti aber genauer untersucht worden. Es wird erhalten, wenn man 2 Thle. Brenzweinsäure, 4 Thle. Alkohol von 0,82 specif. Gewicht und 1 Thl. Salzsäure vermischt und auf die Weise destillirt, dass das Destillat mehre Male zurückgegossen wird. Am Ende wird der dunkelgefärbte Rückstand mit Wasser vermischt, welches den Aether ausfällt, der mit Wasser gewaschen und hierauf über Bleioxyd destillirt wird. Es bildet ein farbenloses Liquidum, riecht nach Calmus, schmeckt scharf und bitter, hat bei + 18°,5 ein specif. Gewicht = 1,016, kocht bei + 218° bei $0^{m},758$ Druck, aber mit steigendem Siedepunkte, wobei ein Theil zersetzt wird, ist wenig in Wasser löslich, wird aber in allen Verhältnissen von Alkohol und Aether aufgelöst, lässt sich nicht entzünden, wird durch Ammoniakgas und Chlorgas nicht zersetzt. Bei langer Berührung mit Wasser wird es, so wie auch von Alkali, zersetzt, und dabei bilden sich Alkohol und Brenzweinsäure. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird es in der Kälte unverändert aufgelöst, durch beide aber beim Erhitzen zersetzt. Salpetersäure löst es nicht, zersetzt es aber in der Wärme. Malaguti fand es zusammengesetzt aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff .	9	57,494	Aethyloxyd .	39,354
Wasserstoff .	16	8,490	Brenzweinsäure	60,646
Sauerstoff .	4	34,016		

Atomgewicht = 1175,92 . $C^4H^{10}O + C^5H^6O^3$.

Succinylsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{S}c$, ist von d'Arcet d. J. entdeckt und von Fehling genauer untersucht worden. Es wird auf die Weise erhalten, dass man die Succinylsäure in 95procentigem Alkohol auflöst und in die bis fast zum Sieden erhitzte Lösung Salzsäuregas einleitet, bis eine davon genommene Probe beim Vermischen mit Wasser eine bedeutende Quantität von dem Aether abscheidet. Man unterbricht dann das Einleiten des salzsauren Gases, lässt die Flüssigkeit erkalten und vermischt sie mit Wasser, so lange sich dadurch Aether abscheidet. Dieser Aether enthält Aethylchlorür, welcher im Wasserbade davon abdunstet, worauf man ihn mit einer Lösung von kohlensaurem Kali schüttelt, um ihn von freier Säure zu befreien. Dann wird er durch Schütteln mit erneuerten Portionen reinen Wassers gewaschen, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und davon abgegossen und rectificirt.

Es ist ein klares, farbloses Liquidum, riecht schwach ätherartig, schmeckt brennend und hintennach etwas säuerlich, fühlt sich etwas fettig wie Oel an, hat 1,036 specif. Gewicht und seinen Siedepunkt bei + 214°. Es löst sich nicht in Wasser, aber nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether. Es besteht nach den Analysen von d'Arcet und Fehling aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	8	55,219	Aethyloxyd .	42,588
Wasserstoff . .	14	8,027	Succinylsäure	57,412
Sauerstoff . .	4	36,754		

Atomgewicht = 1088,32 . $C^4H^{10}O + C^4H^4O^3$. d'Arcet fand das specif. Gewicht in Gasform = 6,22. Wenn 1 Atom Succinylsäure 2 Volumen ausmacht und wenn sich diese mit 2 Volumen Aethyloxydgas verbunden haben, condensirt von 4 zu 2 Volumen, so ist das berechnete specif. Gewicht = 6,0645. Es ist im Uebrigen isomerisch mit wasserhaltiger Korksäure.

Fehling giebt an, dass wasserfreies succinylsaures Aethyloxyd 6 bis 10 Procent Bleioxyd auflöst, und dass es nicht glückte, die Bleioxydverbindung daraus abzuscheiden. Wurde diese Lösung destillirt, so ging zuerst ein Gemenge von Alko-

hol und Wasser mit dem succinylsauren Aethyloxyd über, worauf der Siedepunkt fortwährend stieg, während Gemische nach ungleichen Verhältnissen von diesen drei Flüssigkeiten übergingen, worin jedoch die Quantität von succinylsaurem Aethyloxyd so zunahm, dass bei + 200° ein succinylsaures Aethyloxyd überdestillirte, welches ein wenig Wasser, aber keinen Alkohol aufgelöst enthielt. Chlorcalcium nahm das Wasser daraus weg. Ueber die Beschaffenheit des Rückstandes ist nichts angeführt worden.

Verwandlungen des succinylsauren Aethyloxyds. Durch *Kali* wird es in Succinylsäure und in Alkohol verwandelt, und durch *Ammoniak* in Succinamid, wie bereits im Thl. I, S. 739 angeführt worden ist.

Durch *Kalium* erleidet es eine wichtige Verwandlung, indem es damit dieselbe Säure bildet, welche, wie wir im Thl. I, S. 737 gesehen haben, den Paarling in der Succinschwefelsäure ausmacht, und welche aus $C^8H^6O^5$ besteht. Wird wasserfreies succinylsaures Aethyloxyd mit Kalium behandelt, so entwickelt sich Wasserstoffgas. Vorsichtige und schwache Erwärmung, welche nicht + 30° bis + 40° übersteigt, beschleunigt die Einwirkung. Bei zu starker Erwärmung geschieht diese so heftig, dass die Masse aus dem Gefäfse steigt. Nach beendigter Einwirkung und nach dem Erkalten ist die Masse steif und braun. Wird das neue Product mit ein wenig Wasser vermischt und rasch bis zum Sieden erhitzt, so sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit, welche eine gelbe Farbe hat, ein hellgelbes Oel an. Man unterbricht das Kochen nach einigen Augenblicken und lässt erkalten, wobei das Ganze zu einer weichen, breiartigen Masse erstarrt. Kaltes Wasser löst daraus succinylsaures Kali auf, gelb gefärbt und mit einem Ueberschuss an Kali, während eine blassgelbe Masse zurückbleibt, welche durch Umkrystallisirungen aus Alkohol fast völlig farblos erhalten werden kann, in feinen, atlasglänzenden Krystallen. Von diesem Körper erhält man höchstens 10 Procent vom Gewicht des Aethers. Er schmilzt bei + 133° und sublimirt sich bei + 200°.

Diese Aetherart, deren Säure noch keinen Namen erhalten hat, besteht, nach Fehling's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	12	56,295	Aethyloxyd . .	28,909
Wasserstoff . .	16	6,235	Eigene Säure .	71,091
Sauerstoff . .	6	37,470		

Atomgewicht = 1601,28 . $C^4H^{10}O + C^8H^6O^5$.

Wird dieser Aether mit einer Lauge von Kalihydrat destillirt, so geht Alkohol mit dem Wasser über, und die zurückbleibende Flüssigkeit bekommt einen Stich in's Gelbe. Diese Kalilösung enthält aber nicht die Säure, welche mit dem Aethyloxyd verbunden gewesen war, sondern für jedes Atom des zersetzten Aethers 2 At. Succinylsäure, in welche diese Säure durch Aufnahme von 1 At. Wasser verwandelt wird, denn $C^8H^6O^5 + H^2O = 2\,C^4H^4O^3$. Fehling glaubte daher Grund zu haben, annehmen zu können, dass die Succinylsäure im wasserfreien Zustande die Zusammensetzung dieser Säure habe, und dass, was wir als 2 At wasserhaltige Succinylsäure angenommen haben, als $C^8H^6O^5 + 3\dot{H}$ zu betrachten sei, wonach ihre neutralen Salze 2 At. Basis und 1 At. Wasser enthalten würden. Aber die Zusammensetzung sowohl der wasserfreien succinylsauren Salze, als auch die des succinylsauren Aethyloxyds legt dar, dass diese Erklärung nicht die richtige ist. Es verdient untersucht zu werden, ob nicht bei der Behandlung des succinylsauren Aethyloxyds mit Bleioxyd nach der oben angeführten Weise die Bildung einer Verbindung der hier angeführten Säure mit Bleioxyd die Entwickelung von Alkohol und Wasser aus dem davon vorher wohl befreiten Aether und Bleioxyd veranlasst, wobei das Bleioxydsalz von dieser Säure in der Retorte zurückbleiben müsste.

Citronensaures Aethyloxyd (Citronenäther), $\dot{A}e\,\overline{Ci}$, ist von Thénard entdeckt, von Malaguti genauer untersucht worden. Seine Bereitungsmethode ist folgende: 90 Thle. krystallisirte Citronensäure, 110 Thle. Alkohol von 0,814 specif. Gewicht, und 50 Thle. concentrirte Schwefelsäure werden mit einander auf die Weise vermischt, dass die Schwefelsäure in kleinen Portionen hinzukommt, und das Gemisch destillirt, bis ungefähr ⅓ des Alkohols übergegangen ist, und das Aethyloxyd mitzufolgen anfängt. Dem erkalteten Rückstand in der Retorte wird sein doppeltes Volum Wasser beigemischt, wobei der Aether in Gestalt eines ölartigen Körpers, der zu Boden sinkt, abgeschieden wird. Man schüttelt ihn wiederholt

mit Wasser, bis dieses davon nicht mehr sauer wird und beim Verdunsten keinen Rückstand mehr zurücklässt. Der Aether ist gefärbt. Man löst ihn in Alkohol, digerirt die Lösung mit Blutlaugenkohle, bis sie beinahe farblos geworden, worauf man sie filtrirt, verdunstet und zuletzt im luftleeren Raum über Schwefelsäure verdunsten lässt. Von $\frac{1}{2}$ Pfund Citronensäure erhält man ungefähr 15 Grammen citronensaures Aethyloxyd. Eine gröfsere Ausbeute wird jedoch erhalten, wenn man die Citronensäure bis zur Sättigung in wasserfreiem Alkohol auflöst und Salzsäuregas in den siedend heifsen Alkohol leitet, um diesen zu katalysiren. Die saure Flüssigkeit wird dann im Wasserbade verdunstet, bis der gröfste Theil von Alkohol, Salzsäure und Aethylchlorür davon abgedunstet ist, worauf man den Rückstand sehr wohl mit einer Lösung von kohlensaurem Kali schüttelt, um freie Säure daraus wegzunehmen, dann gut mit Wasser auswäscht, über Chlorcalcium trocknet und davon wieder abgiefst.

Das citronensaure Aethyloxyd hat folgende Eigenschaften: Es ist ein gelbliches klares Oel, riecht dem Baumöl ähnlich, schmeckt unangenehm und bitter. Sein specif. Gewicht ist 1,142 bei + 21°. Es kann verflüchtigt werden, aber sein Siedepunkt ist seinem Zersetzungspunkte so nahe, dass der gröfste Theil dabei zerstört wird. Es kann entzündet werden und brennt. Bei + 120° fängt es an trübe und gefärbt zu werden, bei + 270° wird es roth, bei + 283° geräth es in's Kochen, und liefert Citronenäther, einen braunen ölartigen Körper, wasserhaltigen Alkohol, brennbare Gase und in der Retorte bleibt Kohle zurück. In Wasser ist es nur wenig auflöslich, von Alkohol aber, auch schwächerem, und von Aether wird es aufgelöst. Seine Lösung in Wasser wird allmälig, besonders unter Beihülfe von Wärme, in Alkohol und Citronensäure zersetzt. Von Alkalien wird es in Alkohol und citronensaures Alkali zersetzt. Ammoniak, Baryt- und Kalkwasser wirken anfänglich gar nicht darauf. Chlor wirkt nicht im Geringsten darauf ein, selbst bei + 115°, beim Aussetzen an das Sonnenlicht und bei mehrstündiger Berührung. Brom wird darin aufgelöst und kann davon wieder abdestillirt werden, der Rückstand ist jedoch sauer. Auch Jod wird darin aufgelöst, aber es geht damit eine chemische Verbindung ein, es kann davon nicht abdestillirt und durch Wasser, Alkohol oder Aether abgeschieden

werden. Kalte Salpetersäure zieht das citronensaure Aethyloxyd mit Zurücklassung von Jod aus. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird das citronensaure Aethyloxyd aufgelöst und durch Wasser unverändert daraus wieder gefällt. Unter Beihülfe von Wärme wird es zersetzt. Aus der rothen Lösung in Schwefelsäure fängt bei + 70° Alkohol und Aether wegzugehen an, worauf eine zähe, durchscheinende, rothe, in Wasser lösliche Masse zurückbleibt. Die Salpetersäure bildet nach langem Kochen Oxalsäure, und die kaum gelbliche Flüssigkeit wird beim Sättigen mit Ammoniak roth. Salzsäure entwickelt beim Kochen Aethylchlorür und ein wenig Alkohol. Der Rückstand enthält keine Spur von Citronenäther mehr. Kalium entwickelt daraus für einen Augenblick ein Gas, und wirkt dann nicht mehr darauf. Das citronensaure Aethyloxyd besteht, nach der von Heldt bestätigten Analyse Malaguti's, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	8	50,572	Aethyloxyd . .	38,953
Wasserstoff . .	14	7,352	Citronensäure .	61,047
Sauerstoff . .	5	42,076		

Atomgewicht = 1188,32 . $C^4H^{10}O + C^4H^4O^4$.

Weder Malaguti noch Heldt konnten einen Aether hervorbringen, worin sich die Citronensäure in dem Zustande befand, worin sie zu einer Verbindung von 2 At. Citronensäure und 1 At. Aconitsäure übergegangen ist. Aber Dumas giebt an, dass er einen solchen Aether hervorgebracht habe, und er scheint dabei zu glauben, dass das citronensaure Aethyloxyd in keiner anderen Form existiren könne. Dumas' Analyse führte zu der Formel $C^{24}H^{40}O^{14} = 2\dot{A}e\overline{C}i + \dot{A}e\overline{A}cn$. In welchem Maafse die Eigenschaften desselben von denen des vorhergehenden abweichen, ist nicht angegeben worden.

Aconitsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{A}cn$, ist von Crasso entdeckt und beschrieben worden. Man erhält es, wenn man die Säure in wasserfreiem Alkohol auflöst und in die Lösung so lange Salzsäuregas einleitet, wie bei dem vorhergehenden angeführt worden ist. Es ist ein farbloses Liquidum, welches einen gewürzhaften, dem Calmus ähnlichen Geruch besitzt, und einen sehr bitteren Geschmack hat. Sein specif. Gewicht ist 1,074 bei + 14°, und sein Siedepunkt + 236°. Das Sieden ist jedoch meist eine Zersetzung, indem sich ein weifser Rauch bildet,

welcher nur sehr wenig unveränderten Aether enthält, und in der Retorte bleibt eine schwarze, fettähnliche Masse zurück. Durch Kalihydrat wird es in Alkohol und in Aconitsäure getheilt. Es besteht, nach Crasso's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	8	55,86	Aethyloxyd . .	43,025
Wasserstoff . .	12	6,96	Aconitsäure . .	56,975
Sauerstoff . .	4	37,18		

Atomgewicht = 1075,84 . $C^4H^{10}O + C^4H^2O^3$.

Itaconsaures Aethyloxyd, Ae$\bar{\text{It}}$, ist von Malaguti entdeckt und sowohl von ihm als auch von Crasso studirt worden. Malaguti nannte es *Ether pyrocitrique*. Es wird am besten auf dieselbe Weise, wie citronensaures Aethyloxyd, bereitet, was sehr leicht geschieht. Es ist ein farbloses, ölartiges Liquidum, schwerer als Wasser, riecht nach Calmus, schmeckt durchdringend bitter, hat 1,040 specifisches Gewicht bei + 18°,5 nach Malaguti, und 1,050 bei + 15° nach Crasso, kocht unter 0m,758 Druck bei + 225° nach Ersterem, bei 227° nach Letzterem, welcher Kochpunkt sehr bald steigt, lässt sich nicht entzünden, wird nicht von Ammoniak aufgenommen, auch nicht von Säuren aufgelöst, ausgenommen Schwefelsäure, welche es in der Wärme zersetzt. Chlor wirkt nicht darauf. Es ist flüchtig, bei der Destillation wird aber viel davon zersetzt. Das Ueberdestillirte ist rein. Durch Wasser wird es allmälig zersetzt, so wie auch durch Alkali, in Alkohol und Brenzcitronensäure. Die Analysen von Malaguti und von Crasso stimmen mit folgender Zusammensetzung überein:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	9	58,111	Aethyloxyd . .	39,785
Wasserstoff . .	14	7,509	Itaconsäure .	60,215
Sauerstoff . .	4	34,380		

Atomgewicht = 1163,44 . $C^4H^{10}O + C^5H^4O^3$.

Citraconsaures Aethyloxyd ist von Crasso dargestellt worden, welcher es jedoch in allen Eigenschaften mit dem vorhergehenden identisch fand, so dass man wohl sollte vermuthen können, dass bei der Hervorbringung des Aethers die Säure aus der einen Modification in die andere übergegangen sei, besonders da die Zusammensetzung beider gleich ist. Es verdient daher untersucht zu werden, ob diese beiden Aether-

arten, wenn man sie mit Kali zersetzt, einerlei Kalisalz geben, und in diesem Falle, von welcher der beiden Säuren.

Aepfelsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{Ma}$, ist von Thénard entdeckt worden. Es wird wie das citronensaure Aethyloxyd bereitet und gleicht diesem in Betreff seiner Eigenschaften, ist aber nicht weiter untersucht worden. Es ist nicht flüchtig und verwandelt sich bei der Destillation in das folgende.

Fumarsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{Fu}$, ist von Hagen dargestellt worden, welcher es erhielt, als er die zur Bereitung des äpfelsauren Aethyloxyds aus Alkohol mit Salzsäuregas angewandte saure Flüssigkeit destillirte, wobei zuerst Aethylchlorür und Salzsäuregas verflüchtigt wurden, darauf Alkohol, und zuletzt der Aether, verwandelt in fumarsaures Aethyloxyd. Es wird auch erhalten, wenn man Fumarsäure in Alkohol auflöst, die Lösung mit Salzsäuregas sättigt und dann im Wasserbade verdunstet, bis der Aether zurückgeblieben ist, welcher dann für sich destillirt wird. Er ist in Wasser zu sehr auflöslich, als dass er ohne grofsen Verlust durch Waschen gereinigt werden könnte.

Das fumarsaure Aethyloxyd ist ein ölartiges Liquidum, welches einen angenehmen, eigenthümlichen Fruchtgeruch hat. Es ist schwerer als Wasser und hat einen sehr hohen Siedepunkt. Es ist, wie angeführt wurde, etwas in Wasser löslich, aber von Alkohol und Aether wird es nach allen Verhältnissen aufgelöst. Es ist isomerisch mit aconitsaurem Aethyloxyd, auf welches ich in Betreff der Zahlen verweise.

Durch kaustisches Ammoniak wird es in Fumaramid verwandelt, Thl. IV, S. 198. Von Kalihydrat wird es leicht in Fumarsäure und in Alkohol getheilt.

Milchsaures Aethyloxyd ist noch nicht dargestellt worden. Lepage destillirte milchsaure Kalkerde mit Schwefelsäure und Alkohol, aber Wasser schied aus dem Destillate nichts ab, was aber beim Verdunsten über Kalk mit diesem verbundene Milchsäure zurückliefs. Es ist deutlich, dass die Bereitung dieser Verbindung nicht auf diese Weise versucht werden muss.

Buttersaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{Bu}$, ist von E. Simon entdeckt, aber von Pelouze und Gelis ausführlicher untersucht worden. Die Buttersäure verwandelt sich mit ungewöhnlicher Leichtigkeit in buttersaures Aethyloxyd. 2 Thle. Buttersäure werden in 2 Thln. Alkohol von 0,833 specif. Gewicht aufgelöst

und die Lösung mit concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen nach einander vermischt. Das Gemisch erwärmt sich, und das buttersaure Aethyloxyd sammelt sich oben auf einem Gemenge von Schwefelsäure, Alkohol und Wasser an. Man erhält diesen Aether selbst mit einem Alkohol, der vorher mit gleichen Theilen Wasser vermischt worden ist. Der Aether wird durch Schütteln mit Wasser gut ausgewaschen.

Wöhler verseift Butter mit starkem Kalihydrat, löst die abgedampfte Seife in einer möglichst geringen Quantität starken Alkohols, vermischt die filtrirte Lösung mit einem vorher bereiteten Gemenge von Schwefelsäure und Wasser, bis sie stark sauer reagirt, und destillirt so lange, als das Destillat noch nach reifen Aepfeln riecht. Wird Chlorcalcium in dem Destillate aufgelöst, so scheidet sich der Aether ab, welcher keine andere von den flüchtigen Säuren der Butter zu enthalten scheint. Der Aether wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dann rectificirt.

Er ist ein farbloses, dünnflüssiges Liqûidum, welches einen angenehmen Ananas-Geruch hat. Sein specifisches Gewicht ist, nach Pierre, 0,90193 bei 0^0, und sein Siedepunkt + 119^0 bei $0^m,7465$ Druck. Er ist leicht entzündlich und verbrennt mit leuchtender Flamme. Von Wasser wird er wenig aufgelöst, aber leicht von Alkohol und Aether. In demselben Verhältnisse, wie er leichter gebildet wird, als andere Aetherarten, wird er auch durch Alkalien schwieriger, wie diese, zersetzt, so dass dazu anhaltendes Sieden erforderlich ist. Er besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	12	62,117	Aethyloxyd .	31,897
Wasserstoff . .	24	10,320	Buttersäure .	68,103
Sauerstoff . . .	4	27,563		

Atomgewicht = 1451,20 . $C^4H^{10}O + C^8H^{14}O^3$. Sein specif. Gewicht in Gasform wurde von Pelouze und Gelis = 4,04 gefunden. Wenn 1 At. Buttersäure 2 Vol. ausmacht, und wenn sich diese mit 2 Vol. Aethyloxydgas verbunden haben, ohne Condensation zu 4 Vol., so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung = 4,0073. Buttersaures Aethyloxyd ist isomerisch mit wasserhaltiger Capronsäure, aber diese hat $\frac{1}{3}$ höheres specifisches Gewicht in Gasform.

Chlorbuttersaures Aethyloxyd. Nach Pelouze und Gelis

geben beide Chlorbuttersäuren mit Aethyloxyd neutrale Verbindungen, welche auf dieselbe Weise erhalten werden, wie das buttersaure Aethyloxyd, aber es ist dabei erforderlich, dass man die Flüssigkeit erhitzt. Sie scheiden sich dabei nicht ab, sondern sie müssen mit Wasser abgeschieden werden. Das mit einem geringeren Chlorgehalt wird durch Rectification mit Wasser gereinigt. Es ist ein öläbnliches Liquidum, welches sich in der Kälte nicht durch Kalilauge zersetzt. Es besteht aus $C^4H^{10}O + C^8H^{10}Cl^4O^3$. Das bichlorbuttersaure Aethyloxyd wird durch Wasser zwar ölähnlich ausgefällt, aber nach dem Waschen und Auflösen in Alkohol oder Aether schiefst es aus diesen beim Verdunsten in Krystallen an, welche einen ätherartigen Geruch haben, sich nicht in Wasser auflösen und aus $C^4H^{10}O + C^8H^6Cl^8O^3$ zusammengesetzt sind.

Chinasaures Aethyloxyd ist wenig bekannt. Henry und Plisson geben darüber nur an, dass es in krystallisirter Form hervorgebracht und erhalten werden kann.

Benzoësaures Aethyloxyd (Benzoëäther), $\dot{A}e\overline{B}z$, ist von Scheele entdeckt worden. Man erhält es, indem man ein Gemenge von 4 Thln. Alkohol von 0,83, 2 Thln. Benzoësäure und 1 Thl. concentrirte Salzsäure bis zu $\frac{1}{3}$ abdestillirt. Das Ueberdestillirte ist Alkohol mit etwas Salzsäure, woraus sich durch Wasser eine kleine Menge Aether abscheiden lässt. Die Hauptmenge davon liegt zu Boden in der Retorte. Wenn man das Destillat mehrere Male wieder in die Retorte zurückgiefst und von Neuem abdestillirt, so lässt sich fast alle angewandte Benzoësäure in Aether umwandeln. Man giefst die saure Flüssigkeit von dem Aether in der Retorte ab, wäscht ihn mit etwas Wasser, und kocht ihn darauf mit Bleioxyd, bis ein eingebrachtes Thermometer + 209° anzeigt, was der Kochpunkt des reinen Aethers ist. Man erhält es auch, wenn Benzoë-Biacichlorid mit wasserfreiem Alkohol vermischt wird in dem Verhältniss, dass 3 At Alkohol auf 1 At. Chlorbenzoyl kommen. Das Gemisch erhitzt sich, der Alkohol wird zersetzt, das Benzoësuperchlorid wird auf Kosten von 3 At. Alkohol, wovon jedes die Bestandtheile von 1 At. Wasser verliert, in 1 At. Benzoësäure und in 3 Aequivalente Salzsäure verwandelt. Dadurch entstehen 3 At. Aethyloxyd, die sich mit 3 At. Benzoësäure zu 3 At. benzoësaurem Aethyloxyd vereinigen; es entsteht hierbei nichts Anderes. Hat man einen kleinen Ueberschuss von Alkohol zu-

gesetzt, so bleiben die Producte darin gelöst. Wasser fällt dann das benzoësaure Aethyloxyd aus, welches jedenfalls durch Waschen mit Wasser von Chlorwasserstoffsäure befreit werden muss.

Es ist farblos, etwas dickflüssig, wie Oel, hat einen schwachen Geruch und stechenden Geschmack, und bei + 10°,5 1,0539 specifisches Gewicht. Es destillirt unzersetzt über, brennt mit leuchtender, rufsender Flamme, ist in kaltem Wasser unlöslich, aber etwas auflöslich in warmem, und in allen Verhältnissen in Alkohol, woraus es durch Wasser gefällt wird. Es löst Benzoësäure auf und gesteht dann unter + 21°. Mit Kalilauge lange in Berührung gelassen, zersetzt es sich und verwandelt sich in Benzoësäure und Alkohol.

Es besteht, nach den übereinstimmenden Analysen mehrerer Chemiker, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	18	72,040	Aethyloxyd .	24,668
Wasserstoff . .	20	6,649	Benzoësäure .	75,332
Sauerstoff . .	4	21,311		

Atomgewicht = 1876,96 . $C^4H^{10}O + C^{14}H^{10}O^3$. Dumas fand das specif. Gewicht in Gasform = 5,407. Wenn 1 At. Benzoësäure 2 Vol. ausmacht und sich diese mit 2 Vol. Aethyloxyd verbunden haben, mit einer Condensation von 4 zu 2 Vol., so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung = 5,014.

Das benzoësaure Aethyloxyd vereinigt sich mit wasserfreiem Zinnchlorür zu einem krystallisirten Körper, welcher durch Wasser so zersetzt wird, dass sich der Aether oben auf ansammelt.

Verwandlungen des benzoësauren Aethyloxyds. a) Durch *Natrium.* Löwig und Weidmann geben an, dass, wenn man benzoësaures Aethyloxyd mit Natrium bis + 100° erhitzt, sich das Natrium mit der Hälfte von dem Sauerstoff in der Säure vereinige und das Uebrige eine niedrigere Oxydationsstufe bilde, welche als aus $2C^{14}H^{10} + 3O$ bestehend angesehen werden kann. Wenn man die Wirkung des Natriums bis zu Ende gehen lässt, so wird die Masse zuletzt fest. Aus dem Rückstande zieht Aether einen Theil aus und lässt benzoësaures Natron ungelöst zurück. Die Lösung in Aether soll theils unverändertes benzoësaures Aethyloxyd enthalten und theils die Aethyloxydverbindung der neuen Säure. Sie nennen diese

Säure *Unterbenzoësäure*. Was aus dem Aethyloxyd geworden ist, welches durch das neu gebildete Natron von Benzoësäure abgeschieden wurde, geben sie nicht an.

Die Aetherlösung lässt beim Verdunsten die beiden Aethyloxydverbindungen zurück, die man mit einer Lösung von Kali in Alkohol behandelt, die damit bis zur Trockne verdunstet wird. Dann löst man die Salzmasse in siedendem Wasser auf und übersättigt die Lösung siedend heifs mit Salzsäure, wobei die Unterbenzoësäure niedergeschlagen wird, während die Benzoësäure in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Der Niederschlag wird noch siedend abfiltrirt und durch Waschen mit siedendem Wasser von der Mutterlauge und von Benzoësäure befreit. Die neue Säure ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol, sowie auch in Aether, und sie bleibt nach dessen Verdunstung gelbbraun, harzähnlich und zähe, wie Terpenthin zurück. Sie schmilzt bei + 100° und wird klar und gelbbraun. Mit Alkalien bildet sie gelbbraune, extractähnliche und in Wasser auflösliche Salze, welche die Lösungen der Salze von Erden und Metalloxyden mit weifsgelber oder gelber Farbe fällen. Sie soll nach ihrer Analyse aus $2\dot{H} + C^{28}H^{20}O^{3}$ bestehen, und die 2 At. Wasser lassen sich darin gegen 2 At. Basis auswechseln. Sie bedarf einer genaueren Untersuchung.

b) Durch *geschmolzenes Kalihydrat* wird das benzoësaure Aethyloxyd in ein Gemenge von acetylsaurem und benzoësaurem Kali verwandelt.

Spirsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\dddot{S}p$, ist von Cahours entdeckt und untersucht worden. Es wird erhalten, wenn man $1\frac{1}{2}$ Thl. trockener Spirsäure mit 2 Thln. wasserfreien Alkohols vermischt, dem 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt ist, und das Gemische destillirt. Zuerst geht Alkohol über, darauf kommt Alkohol, welcher den Aether aufgelöst enthält, und zuletzt nur Aether, verunreinigt durch nur wenig Alkohol. Sobald schweflige Säure anfängt sich zu entwickeln, muss die Destillation unterbrochen werden. Der Aether wird von dem Alkohol durch Chlorcalcium abgeschieden, worauf man ihn mit Wasser wäscht, welches sehr wenig Ammoniak enthält, um alle freie Säure davon abzuscheiden, dann mit Wasser. Man trocknet ihn mit Chlorcalcium und destillirt ihn für sich.

Er ist eine farblose, ölähnliche Flüssigkeit, riecht sehr angenehm, ist schwerer als Wasser, hat einen Siedepunkt, wel-

cher + 225° sehr nahe kommt, löst sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und in Aether. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	18	65,103	Aethyloxyd .	22,287
Wasserstoff . .	20	6,009	Spirsäure . .	77,713
Sauerstoff . .	6	28,888		

Atomgewicht = 2076,96 . $C^4H^{10}O + C^{14}H^{10}O^5$.

Diese Aetherart hat die sonderbare Eigenschaft, sich mit 1 At. Basis zu einem neutralen Salz zu vereinigen, worin das Aethyloxyd der Säure folgt, wie wenn es nun ein Paarling für dieselbe geworden wäre. Das Salz besteht aus $\dot{R}\ddot{S}p + \dot{A}e$, und es hat ganz andere Eigenschaften, wie das spirsaure Salz der Base. Kommt die Basis im Ueberschuss hinzu und wird das Gemisch erhitzt, so trennt sich das Aethyloxyd als Alkohol davon, was nicht ohne diesen Ueberschuss stattfindet. Da die Säure vorher mit einer Basis gesättigt ist, so scheint dieses Verhalten zu dem Schlusse zu führen, dass spirsaure Salze existiren, in welchen die Säure 2 At. Basis aufnimmt, welche dann eine Art basische Salze sind. Die Verbindung von z. B. spirsaurem Kali mit Aethyloxyd wäre ein solches basisches Salz. Wird das Kali damit erhitzt, so bildet sich $\dot{K}^2\ddot{S}p$, während das Aethyloxyd abgeschieden und in Alkohol verwandelt wird. Ohne ein solches Verhalten wäre es nicht begreiflich, wie der Ueberschuss an Kali das Aethyloxyd abscheidet; wenn es zu einem Paarlinge übergegangen wäre, so müsste das Kali ohne Wirkung darauf sein. Aus diesen Verbindungen mit Basen wird das spirsaure Aethyloxyd durch stärkere Säuren ganz unverändert abgeschieden. Beim spirsauren Methyloxyd werden wir auf ein ähnliches Verhalten kommen.

Durch kaustisches Ammoniak wird das spirsaure Aethyloxyd allmälig in Spiramid, und durch Salpetersäure in anilsalpetersaures Aethyloxyd verwandelt.

Zimmtsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{Cin}$, wurde zuerst von Herzog hervorgebracht, worauf es von Marchand genauer studirt wurde. Es wird erhalten, wenn man 2 Thle. Zimmtsäure, 4 Thle. wasserfreien Alkohol und 1 Thl. höchst concentrirter Salzsäure zusammen destillirt, wobei das zuerst übergehende Drittheil ein paar Mal nach einander wieder zurückgegossen wird, und zuletzt werden 2 Drittheile davon abdestillirt. Das in der Retorte zurückbleibende Drittheil enthält

den wenig flüchtigen Aether. Man schüttelt ihn mit Wasser, um ihn von Salzsäure und von Alkohol zu befreien, und darauf wird er über Bleioxyd rectificirt. Dabei geht zuerst Wasser über, welches nicht aufgefangen wird, und wenn die Flüssigkeit in der Retorte über + 200° erreicht hat, wird eine trockene Vorlage angelegt.

Er ist eine klare farblose Flüssigkeit, welche am Ende der Rectification einen Stich in's Gelbe bekommt, hat einen gewürzhaften, zimmtartigen Geruch und Geschmack. Sein specif. Gewicht ist 1,13, und sein Siedepunkt + 260° bei 0m,758 Barometerhöhe. Er ist nur unbedeutend löslich in Wasser, aber leicht löslich in Aether und in Alkohol. Von Kalihydrat wird er in Zimmtsäure und in Alkohol getheilt. Durch Ammoniak wird er auf andere Weise zersetzt, wahrscheinlich in das Amid der Zimmtsäure. Rauchende Salpetersäure wirkt wenig darauf ein. Er besteht, nach den Analysen von Herzog, Marchand und Plantamour, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	22	75,038	Aethyloxyd . .	21,017
Wasserstoff . .	24	6,800	Zimmtsäure . .	78,983
Sauerstoff . .	4	18,162		

Atomgewicht = 2202,40 . $C^4H^{10}O + C^{18}H^{14}O^3$. Marchand fand das specif. Gewicht in Gasform = 6,557. Wenn 1 At. Zimmtsäure 2 Vol. ausmacht und sich diese mit 2 Vol. Aethyloxydgas verbunden haben, ohne Condensation zu 4 Vol., so wiegt das Gas nach der Rechnung 6,2576.

Diese Aetherart ist in dem Perubalsam enthalten, oder sie bildet sich bei der Analyse desselben, ohne die Hinzufügung von Alkohol, wie dies Plantamour's Versuche, die bei der Abhandlung des Perubalsams angeführt werden sollen, dargelegt haben.

Zimmtsalpetersaures Aethyloxyd ist von Mitscherlich hervorgebracht und studirt worden. Man vermischt 1 Thl. Zimmtsalpetersäure mit 20 Thln. starkem Alkohol, setzt ein wenig concentrirte Schwefelsäure hinzu und digerirt bei + 80°, bis sich die Säure aufgelöst hat. Beim Erkalten schiefst dann der Aether in feinen prismatischen Krystallen daraus an, welche auf's Neue in Alkohol, der mit ein wenig kaustischem Ammoniak versetzt worden ist, um etwa vorhandene freie Zimmt-

salpetersäure wegzunehmen, aufgelöst werden. Beim Erkalten schiefst der Aether völlig rein an.

Die Form dieser Krystalle liefs sich nicht sicher bestimmen. Sie schmelzen bei + 136° und werden bei + 300° mit Sieden zersetzt. Sie bestehen, nach Mitscherlich's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	22	59,770		
Wasserstoff . .	22	4,965	Aethyloxyd	16,741
Stickstoff . .	2	6,331	Zimmtsalpetersäure	83,259
Sauerstoff . .	8	28,934		

Atomgewicht = 2764,98 . $C^4H^{10}O + (C^{18}H^{12}O^2 + N^2O^5) = \dot{A}e\ddot{\overline{N}} + C^{18}H^{12}O^2$.

Valeriansaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{Vl}$, wurde zuerst von Otto und Grote hervorgebracht. Es wird erhalten, wenn man die Säure oder ein Salz davon mit Alkohol und Schwefelsäure destillirt. Der Aether geht mit dem Alkohol über, woraus er sich in der Vorlage zum Theil abscheidet. Der Rest wird durch Wasser ausgefällt. Er wird dann durch Waschen mit Wasser gehörig von Alkohol befreit, über geschmolzenes Chlorcalcium gestellt, um getrocknet zu werden, und dann für sich rectificirt.

Er ist eine farblose Flüssigkeit, riecht durchdringend wie ein Gemenge von Aepfeln und Valeriana. Sein specif. Gewicht ist, nach Otto, =0,894 bei + 13°, und nach H. Kopp =0,8659 bei + 18°. Sein Siedepunkt ist 133°,5. Nach der Analyse von Otto und Grote besteht er aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	14	64,664	Aethyloxyd . .	28,46
Wasserstoff . .	28	10,742	Valeriansäure .	71,54
Sauerstoff . .	4	24,594		

Atomgewicht = 1626,40 . $C^4H^{10}O + C^{10}H^{18}O^3$. Otto fand das specif. Gewicht in Gasform = 4,558. Wenn 1 At. Valeriansäure 2 Vol. ausmacht, und sich diese mit 2 Vol. Aethyloxydgas verbunden haben, ohne Condensation zu 4 Vol., so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung = 4,4938. Er ist isomerisch mit wasserhaltiger Aboleinsäure.

Sabadillsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{Sbd}$, ist von Will entdeckt und analysirt worden. Man bereitet von der Säure eine nicht zu concentrirte Lösung in starkem Alkohol und sättigt sie mit Salzsäuregas. Hat man zu wenig Alkohol angewandt, so scheidet die Salzsäure leicht ein wenig Sabadillsäure ab. Man

destillirt dann den gröfsten Theil von Aethylchlorür, Alkohol und Salzsäure von der sauren Flüssigkeit ab, worauf Wasser aus dem Rückstande in der Retorte ein dickes ölartiges Liquidum abscheidet, welches mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt wird, wobei es erstarrt. Dies ist der Aether, den man mit Wasser auswäscht, in Alkohol auflöst und aus diesem krystallisirt.

Er schiefst in sternförmig gruppirten Nadeln an, lässt sich leicht zu Pulver reiben, hat wenig Geruch, schmeckt aber schwach aromatisch, bitter und brennend. Sein specif. Gewicht ist = 1,121. Er schmilzt unter Wasser bei + 42° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei der Destillation zersetzt er sich theilweise. Angezündet brennt er mit leuchtender Flamme. Er ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, woraus er beim Verdunsten anschiefst. Er besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	22	62,901	Aethyloxyd .	17,628
Wasserstoff . .	28	6,650	Sabadillsäure .	82,372
Sauerstoff . .	8	30,449		

Atomgewicht = 2627,36 . $C^4H^{10}O + C^{18}H^{18}O^7$.

Lecanorsaures Aethyloxyd, Ȧe$\overline{\text{Lec}}$., wurde zuerst von Heeren bei der Analyse von Lichen Roccella erhalten und *Pseudoerythrin* genannt. Heldt und Rochleder entdeckten die richtige Natur desselben, welche dann weiter von Schunck bestätigt wurde.

Wird die Lecanorsäure in Alkohol aufgelöst und die Lösung in der Wärme verdunstet, so katalysirt sie den Alkohol und verwandelt sich damit in lecanorsaures Aethyloxyd. Die Verdunstung geschieht am besten, um den Alkohol wieder zu gewinnen, durch Destillation im Wasserbade bis zur Trockne. Der Rückstand wird in 16 Thln. siedenden Wassers aufgelöst, woraus er beim Erkalten anschiefst. Die Mutterlauge giebt durch Verdunsten noch etwas mehr, worauf zuletzt Orcin darin zurückbleibt. Die Krystalle sind gewöhnlich gefärbt. Aber wenn man sie mit 10 Thln. Wasser kocht, so erhält man eine farblose Lösung, aus welcher der Aether rein anschiefst. Das Färbende bleibt unaufgelöst mit dem Ueberschuss des Aethers. Nachdem der Aether angeschossen ist, giefst man die Mutterlauge auf den gefärbten Rückstand, kocht sie damit nebst einem Zusatz von Thierkohle, bis die Flüssigkeit farblos ge-

worden ist, filtrirt siedend heifs, und lässt erkalten, wobei der Aether farblos anschiefst.

Er krystallisirt theils in kleinen Blättern, theils in feinen Nadeln, welche bis zu $\frac{1}{2}$ Zoll Länge erhalten werden können. Er hat weder Geruch noch Geschmack, aber beim Kauen bewirkt er ein Brennen auf der Zunge. Er schmilzt bei $+ 120^{0}$ zu einem farblosen, ölähnlichen Liquidum, welches beim Erkalten blätterig krystallisirt. Aber bei vorsichtig angewandter höherer Temperatur kann er sublimirt werden. Angezündet verbrennt er ohne Rückstand. Er löst sich in 16 Thln. siedenden Wassers, die Lösung wird beim Erkalten zuerst trübe, aber klärt sich wieder, wenn die Krystallisation beginnt. Kocht man ihn mit weniger als 16 Thln. Wasser, so schmilzt der Ueberschuss darin bei $+ 100^{0}$, aber erstarrt wieder beim Erkalten krystallinisch, und zerfällt dann beim Berühren in Blätter. Viel leichter ist er in Alkohol und in Aether auflöslich. Alkohol von 60 Proc. löst $\frac{1}{5}$ seines Gewichts bei 0^{0} auf. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird er aufgelöst und durch Wasser unverändert daraus wieder abgeschieden. In der Wärme zersetzen sie sich einander. Er ist unlöslich in kalter Salpetersäure und in Acetylsäure.

Nach den davon gemachten Analysen besteht er aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	22	60,873	Aethyloxyd . .	17,089
Wasserstoff . .	26	5,976	Lecanorsäure .	82,911
Sauerstoff . .	9	33,151		

Atomgewicht = 2714,88. $C^4H^{10}O + C^{18}H^{16}O^8$. Diese Aetherart besitzt dieselbe Eigenschaft, wie spirsaures Aethyloxyd, sich mit 1 At. von einer unorganischen Basis zu einem Salz vereinigen zu können. Sie löst sich daher in einer schwachen Lösung von Alkali auf und wird durch Säuren unverändert daraus wieder abgeschieden. Wenn das Alkali so viel Aether aufgelöst hat, als es lösen kann, und diese Lösung dann mit acetylsaurem Bleioxyd, oder die Lösung des Aethers in Wasser mit basischem acetylsaurem Bleioxyd vermischt wird, so schlägt sich die Verbindung $\dot{P}b\overline{L}ec + \dot{A}e$ nieder, welche, wenn man sie mit Schwefelwasserstoff zersetzt, den Aether unverändert wieder giebt. Die Lösung des Aethers in Wasser fällt dagegen keine neutrale Metallsalze. Wird der Aether mit Alkali im Ueberschuss gekocht, so entwickelt sich Alkohol,

während sich die Lecanorsäure auf ihre gewöhnliche Weise in Kohlensäure und in Orcin zersetzt. Von kaustischem Ammoniak wird der Aether beim Ausschluss der Luft im Sieden aufgelöst, und beim Erkalten schiefst er daraus wieder an. Dagegen wird beim Zutritt der Luft Orcin und der daraus entstehende rothe Farbstoff gebildet.

Opiansaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\bar{O}p$, ist von Wöhler entdeckt und beschrieben worden, welcher fand, dass Opiansäure und Alkohol diesen Aether nicht durch den Einfluss von Schwefelsäure oder Salzsäure bilden, dass er aber entsteht, wenn man fein geriebene Opiansäure in Alkohol aufschlämmt und schweflige Säure hineinleitet. Der ungelöste Theil der Säure wird dann in kurzer Zeit aufgelöst und beim Verdunsten schiefst daraus der Aether in Krystallen an, welche durch Umkrystallisirung aus Alkohol gereinigt werden.

Er krystallisirt in kleinen feinen Prismen, vereinigt zu kugelförmigen Büscheln oder Warzen, ist farblos, geruchlos, schmeckt bitter, schmilzt leicht und erstarrt beim Erkalten wieder in Prismen, die von gemeinschaftlichen Mittelpunkten ausgehen, ungefähr wie beim Wawellit. Ist er über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt worden, so dauert es lange, ehe er wieder erstarrt. Zwischen zwei Uhrgläsern kann er sublimirt werden, aber in einer Retorte zieht sich die geschmolzene Masse an der Innenseite des Glases weit hinauf bis in den Retortenhals. Er verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden. Der Dampf davon hat einen schwachen Geruch und er kann entzündet werden, wo er dann mit leuchtender Flamme verbrennt. Er löst sich nicht in Wasser auf, aber er wird darin bei $+ 100^0$ ölähnlich flüssig, und beim Erkalten erstarrt er wieder krystallinisch. Er löst sich in Alkohol und in Aether, und besteht, nach Wöhler's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	24	60,556	Aethyloxyd . .	15,547
Wasserstoff . .	28	5,856	Opiansäure . .	84,453
Sauerstoff . .	10	33,588		

Atomgewicht $= 2977,60$. $C^4H^{10}O + C^{20}H^{18}O^9$.

Schleimsaures Aethyloxyd (Schleimsäure-Aether), $\dot{A}e\overline{Mu}$, ist von Malaguti entdeckt und beschrieben worden. Man vermischt 1 Thl. Schleimsäure mit 4 Thln. Schwefelsäure und erhitzt gelinde, wobei sich die Säure mit rother Farbe auflöst,

die allmälig in schön Carmoisinroth und zuletzt in Schwarz übergeht. Dann wird das Gemisch von der Kapelle entfernt, das Gefäfs verschlossen, erkalten gelassen, und mit 4 Thln. Alkohol von 0,814 vermischt, ohne durch künstliche Abkühlung die Wärme abzuleiten, die durch die Vermischung entsteht. Nach 24 Stunden findet man die Masse zu einem Haufwerk von kleinen, schmutzig weifsen Krystallen erstarrt. Man rührt diese mit sehr wenig Alkohol an, und lässt sie auf einem Filtrum abtropfen. Um die erhaltenen Krystalle zu reinigen, löst man sie in kochendem Alkohol bis zur Sättigung auf, worauf sie beim Erkalten reiner daraus anschiefsen; aber dieses muss mehrere Male wiederholt werden. Diese Krystalle sind schleimsaures Aethyloxyd. Sie bilden vierseitige Prismen, die an den Enden quer abgestumpft, vollkommen farblos und durchscheinend sind. Sie besitzen keinen Geruch, schmecken anfänglich nicht, hintennach aber bitter, ihr specif. Gewicht ist = 1,17 bei +20°, sie schmelzen bei +158° und erstarren bei +135° wieder krystallinisch, werden dabei aber etwas verändert. Bei +170° erleiden sie eine Zersetzung, wobei sie Alkohol, Wasser, Kohlensäure, Brenzschleimsäure, Acetylsäure, brennbare Gase liefern und in der Retorte Kohle zurücklassen. Diese krystallisirte Aetherart ist in kaltem Wasser etwas löslich, viel mehr aber in kochendem, woraus sie beim Erkalten in vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis anschiefst. Das specif. Gewicht dieser Krystalle ist 1,32 bei + 20°. 100 Thle. Wasser lösen davon 2,27 Thle. bei + 15° auf. Sie schmelzen bei + 158°, erstarren aber erst bei + 122°. Im Uebrigen verhalten sie sich den aus der Lösung in Alkohol angeschossenen ganz gleich. Malaguti scheint sie für damit identisch zu halten. Da aber derselbe Chemiker gefunden hat, dass die Schleimsäure zwei isomerische Modificationen bildet, von welchen die eine durch Auflösen in Alkohol hervorgebracht wird, so ist es vielleicht möglich, dass die aus Alkohol angeschossenen Krystalle diese Modification der Säure mit Aethyloxyd verbunden enthalten, und die aus kochendem Wasser angeschossenen die gewöhnliche Schleimsäure. Der Unterschied zwischen 1,17 und 1,32 specif. Gewicht ist zu grofs, als dass er anders erklärt werden könnte, als durch eine wesentliche innere Ungleichheit. 1000 Thle. Alkohol von 0,814 lösen bei + 15° nicht mehr, als 6,4 Thle. von diesem Aether auf. In kochendem Alkohol aber ist er

leichtlöslich. In Aether ist er unlöslich. Seine Auflösung in Wasser wird durch Hydrate von Basen zersetzt, wobei Alkohol und schleimsaure Salze gebildet werden. Trockenes Ammoniakgas wirkt nicht eher, als bei + 170° darauf ein; dann bilden sich Alkohol, kohlensaures Ammoniak, und ein gelbes, aromatisches, flüchtiges Oel, aber kein Gas. Ueber den geschmolzenen Aether geleitetes Chlorgas scheint nicht davon absorbirt zu werden, aber er erstarrt darauf klar, und ist in kaltem Alkohol leichtlöslich geworden, im Uebrigen aber nicht weiter untersucht. Das schleimsaure Aethyloxyd fand er zusammengesetzt aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	10	45,157	Aethyloxyd . .	27,825
Wasserstoff . .	18	6,752	Schleimsäure .	72,175
Sauerstoff . .	8	48,091		

Atomgewicht = 1663,52 . $C^4H^{10}O + C^6H^8O^7$.

Wird dieser Aether mit kaustischem Ammoniak in Berührung gebracht, so verwandelt er sich, nach Malaguti, sogleich in ein Amid der Schleimsäure, in *Mucamid**) $= NH^2 + C^6H^8O^6$. Dieser Körper ist farblos, ohne Geschmack, hat 1,589 specif. Gewicht bei + 13°,5, löst sich etwas in siedendem Wasser auf und scheidet sich daraus beim Erkalten in mikroskopischen Krystallen wieder ab, welche Octaëder mit rhombischer Basis sind, an denen die Spitzen so abgestumpft sind, dass sie tafelförmig erscheinen. Von Säuren und Alkalien wird er auf die, für Amide gewöhnliche Weise verwandelt, in Schleimsäure und in Ammoniak. Bei der trockenen Destillation giebt er kohlensaures Ammoniumoxyd, Brenzschleimsäure, während sich aufserdem ein anderes Amid sublimirt, welches jedoch in einer viel gröfseren Menge erhalten wird, wenn man schleimsaures Ammoniumoxyd der trockenen Destillation unterwirft. Malaguti nennt es *Pyromucamide biamidée*. Von den anderen Destillationsproducten wird es durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt, worin es sich wenig auflöst, und darauf durch Krystallisiren aus einer Lösung in Alkohol.

Es schiefst in sechs- oder achtseitigen Tafeln an, hat einen

*) Dieser Körper, welcher eigentlich der Beschreibung der Säuren angehört, war beim Druck des ersten Theiles dieses Lehrbuches noch nicht bekannt geworden.

süfsen Geschmack, schmilzt bei + 175° und kommt bei + 260° in's Sieden, wobei es aber zersetzt wird. In Alkohol und in Aether ist es leicht auflöslich. Malaguti giebt an, dass es aus $C^{10}H^{12}N^{4}O^{2}$ bestehe, und dies würde zusammengepaart werden können zu $N^{2}H^{3} + C^{10}H^{6}O^{2}$, wenn eine Verbindung von 4 At. Stickstoff und 6 At. Wasserstoff bekannt wäre, für sich oder in einer anderen Verbindung, was jedoch noch nicht der Fall ist. Malaguti stellt es sich zusammengesetzt vor aus $C^{10}H^{4}O^{2} + 2NH^{2}$, wonach die Benennung biamidée gemacht worden ist. Aber in diesen Amidverbindungen verändert sich niemals das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff in der Säure, selbst wenn der Wasserstoff des Ammoniaks auf Kosten der Säure völlig oxydirt wird, so dass nur der Stickstoff mit dem Radical der Säure verbunden bleibt. Daher ist vermuthlich Malaguti's Betrachtungsweise der Zusammensetzung nicht die richtige. Mit 2 At. Wasserstoff mehr wäre die Ansicht ganz untadelhaft. Aber um einen richtigen Begriff von der Zusammensetzung zu erhalten, dürfte es erforderlich sein, dass erst noch mehrere Körper von derselben Art entdeckt werden.

Zweifach-schleimsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{Mu} + \dot{H}\overline{Mu}$, wird, nach Malaguti, erhalten, wenn sich ein nicht völlig reines schleimsaures Aethyloxyd in Wasser aufgelöst befindet. Die Lösung fängt dann an nach Alkohol zu riechen und sauer zu werden. Aber nicht immer kann sie beliebig erhalten werden. Die saure Flüssigkeit lässt beim Verdunsten einen Rückstand, welcher von der neutralen Verbindung verschieden ist. Man behandelt ihn mit Wasser, welches sowohl Schleimsäure, als auch neutrales schleimsaures Aethyloxyd auflöst. Das Ungelöste wird in siedendem Wasser aufgelöst und daraus zwei bis drei Mal umkrystallisirt. Es ist rein, wenn die Lösung nicht mehr durch Ammoniak getrübt wird. Es schiefst in asbestähnlich zusammengewachsenen Prismen an, deren Basis ein Parallelogramm ist, schmeckt sauer, schmilzt und verändert sich bei + 190° und erstarrt dann glasähnlich, aber es wird nach einiger Zeit weich und undurchsichtig. Von Wasser wird es ziemlich leicht aufgelöst, aber wenig oder nicht von Alkohol. Mit Basen bildet es Doppelsalze. Schleimsaures Aethyloxyd-Ammoniumoxyd ist ein geschmackloses Salz, welches schwach sauer reagirt. Die Auflösung desselben fällt die Salze

von Baryt, Strontian, Blei, Kupfer und Silber, wenig die von Kalk, und gar nicht die von Zink und Mangan. Die gefällten Salze sind in Essigsäure löslich. Wird eine Lösung von zweifach-schleimsaurem Aethyloxyd mit Silberoxyd gekocht, so entwickelt sich Kohlensäuregas, während eine feste Silberverbindung gebildet wird, welche explodirt, wenn man sie erhitzt.

Brenzschleimsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\,p\overline{Mu}$, ist gleichfalls von Malaguti entdeckt und wird auf folgende Weise erhalten: Man destillirt ein Gemisch von 10 Thln. Brenzschleimsäure, 20 Thln. Alkohol von 0,814 specif. Gewicht und 5 Thln. concentrirter Salzsäure, bis die Hälfte übergegangen ist, worauf das Destillat zurückgegossen und wieder überdestillirt wird, was noch vier oder fünf Mal zu wiederholen ist, da der Aether sich nur langsam bildet. Das letzte Mal wird die Destillation so lange fortgesetzt, bis das Uebergehende gefärbt erscheint. Dann mischt man das Destillat mit Wasser, wobei ein ölartiger Körper abgeschieden wird, der innerhalb weniger Minuten zu einer Masse von vier-, sechs- bis achtseitigen Blättern erstarrt. Diese Blätter werden auf einem Filtrum mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und für sich umdestillirt, so lange sie noch einen Rückstand hinterlassen, indem man bei jeder dieser Destillationen das wässerige Product aus dem Retortenhalse nimmt, welches sich darin ansetzt, bevor der Aether zu kochen anfängt. Diese wiederholten Destillationen sind jedoch nicht öfterer nöthig, wenn man nicht ein absolut reines Product zu haben wünscht. Dieser Aether hat folgende Eigenschaften: Er bildet farblose, durchscheinende, vier- bis sechsseitige Blätter, die ein Prisma mit rhomboidaler Basis bezeichnen, fühlt sich fettig an, besitzt einen Geruch, der zwischen den von benzoësaurem Methyloxyd und Naphthalin fällt, bringt auf der Zunge zuerst ein Gefühl von Kälte, dann aber einen stechend bitteren Geschmack hervor, und hinterlässt den Nachgeschmack eines Gemisches von Anis und Campher. Sein specif. Gewicht ist 1,297 bei + 20°. Es schmilzt bei + 34°, kocht zwischen + 208° und + 210° bei 0^{m},756 Druck und destillirt ohne Rückstand über. In Wasser ist er wenig löslich, in Alkohol und Aether löst er sich aber in allen Verhältnissen. In der Lichtflamme lässt er sich entzünden. Bei längerer Aufbewahrung fängt er an sich zu färben und hinter-

lässt dann bei der Umdestillirung einen Rückstand. Ammoniakgas wirkt nicht darauf. Die Hydrate der stärkeren Salzbasen entwickeln daraus Alkohol beim Kochen. Schwefelsäure löst ihn unverändert auf, in der Wärme wird er davon zersetzt. Salpetersäure macht ihn erst flüssig, dann wird er davon aufgelöst und zersetzt. Von Salzsäure wird er aufgelöst; ist diese Säure aber concentrirt, so wird der Aether dadurch beim Erwärmen zersetzt. Er besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff .	14	60,044	Aethyloxyd . . .	26,427
Wasserstoff .	16	5,700	Brenzschleimsäure .	73,573
Sauerstoff .	6	34,256		

Atomgewicht = 1751,52 . $C^4H^{10}O + C^{10}H^6O^5$. Malaguti fand das specif. Gewicht in Gasform = 4,859. Wenn das Atom der Säure 2 Vol. ausmacht und sich diese mit 2 Vol. Aethyloxydgas verbunden haben, ohne Condensation zu 4 Vol., so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung = 4,83985.

Durch Behandeln mit kaustischem Ammoniak wird es in ein Amid von der Säure verwandelt, welches zuerst von Malaguti dargestellt wurde, der es *Pyromucamid* nannte = $NH^2 + C^{10}H^6O^4$. Es ist löslich in Wasser und schiefst daraus in rechtwinkligen Prismen an, hat einen kaum bemerkbaren süfslichen Geschmack, schmilzt zwischen + 130° und + 132°, und färbt sich, wenn die Temperatur im Geringsten darüber hinaus erhitzt wird, grün, blau, violett und zuletzt schwarz. Ein geringer Theil sublimirt sich braun, aber er kann leicht mit Thierkohle gereinigt werden. Das Pyromucamid ist auch in Alkohol und in Aether auflöslich, und krystallisirt auch aus diesen.

Chlorbrenzschleimsaures Aethyloxyd. Malaguti fand, dass die vorhergehende Aetherart Chlorgas absorbirt, zu etwas mehr als zu einem gleichen Gewicht des Aethers, ohne dass Wasserstoff ausgewechselt oder Salzsäure gebildet wird. Das Chlor vereinigt sich mit den Bestandtheilen der Säure und man erhält eine Aetherart, worin eine chlorhaltige Säure enthalten ist. Diese neue Aetherart wird erhalten, wenn man wohl getrocknete Krystalle von Brenzschleimsäure-Aether einem Strom von getrocknetem Chlorgas so lange aussetzt, als sich die Masse noch zu erwärmen fortfährt, zum Beweis, dass noch Absorption von Chlor stattfindet. Dann hat sie sich in

ein gelbes, syrupdickes Liquidum verwandelt, welches überschüssiges Chlor absorbirt enthält, das daraus mit einem Luftstrom, den man vorher über Chlorcalcium oder durch concentrirte Schwefelsäure geleitet hat, ausgetrieben wird. Nach Abdunstung des Chlors ist es farblos. Dabei wird kein Salzsäuregas entwickelt, wenn das Wasser vollkommen abgehalten war, und das Gewicht des Aethers ist verdoppelt.

Es besitzt folgende Eigenschaften: Es bildet ein farbloses, vollkommen durchsichtiges Liquidum von Syrupsconsistenz, einen eigenthümlichen, starken Geruch und einen im Anfange schwachen, hintennach aber intensiv bitteren, lange anhaltenden Geschmack. Sein specif. Gewicht ist 1,496 bei + 19°,5. Es ist völlig neutral, nicht flüchtig, giebt bei der trockenen Destillation Salzsäuregas, verdickt sich und setzt Kohle ab. In der Luft saugt es Feuchtigkeit auf und wird milchig, bekommt im luftleeren Raume über Schwefelsäure seine Durchsichtigkeit wieder, wobei jedoch ein wenig Salzsäuregas entwickelt wird. Aus diesem Grunde muss es vor feuchter Luft wohl geschützt werden. Mit Wasser bildet es ein milchiges Gemisch und wird zersetzt. Von Alkohol und Aether wird es unverändert aufgelöst. Wird es mit einer warmen und concentrirten Lösung von kaustischem Kali übergossen, so entsteht daraus ein weifses Coagulum. Wird es darauf mit Wasser vermischt und gekocht, so verschwindet das Coagulum unter reichlicher Entwickelung von Alkohol, woraus man erkennt, dass das Aethyloxyd darin nicht durch das Chlor zersetzt worden ist. Die Flüssigkeit ist roth und enthält Chlorkalium, aber keine Spur von brenzschleimsaurem Kali, woraus folgt, dass diese Säure zerstört worden ist. Wird diese Aetherart in wasserfreiem Alkohol, den man trockenes Ammoniakgas hat einsaugen lassen, aufgelöst, so erfolgt die Lösung unter Entwickelung von Wärme; die Alkohollösung enthält Chlorammonium und ein wenig Cyanammonium, es wird Kohle daraus gefällt, aber nichts Gasförmiges entwickelt. Malaguti hat diese Aetherart analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff .	14	29,838		
Wasserstoff .	16	2,831	Aethyloxyd . . .	13,133
Chlor . . .	8	50,308	Chlorhaltige Säure .	86,867
Sauerstoff .	6	17,023		

Atomgewicht = 3524,64 . $C^4H^{10}O + C^{10}H^6Cl^8O^5$. Hier sind also 8 Atome Chlor den übrigen Bestandtheilen der Säure hinzugefügt worden. Es glückt nicht, die Säure unverändert von dem Aethyloxyd auf andere Basen zu übertragen. Wird der Aether in Alkohol aufgelöst, welcher Kalihydrat enthält, so scheidet sich die Säure ab und das Aethyloxyd wird in Alkohol verwandelt. Wird von der Flüssigkeit der gröfste Theil des Alkohols abgedunstet und Schwefelsäure hinzugefügt, so dass das Kali schwach übersättigt ist, so scheidet sich ein körnig krystallinischer Körper ab, aber gemengt mit einer geringeren Portion von einem schwarzen, was beweist, dass sich die Bestandtheile schon umgesetzt haben. Der körnige ist eine chlorhaltige Säure, woraus der schwarze mit Alkohol, worin er sich auflöst, ausgezogen werden kann. Die von dem Alkohol nicht aufgelöste Säure giebt mit Natron ein Salz, welches krystallisirt und welches beim Verbrennen ein Gemenge von Chlornatrium und kohlensaurem Natron zurücklässt. Das Vorhandensein von kohlensaurem Natron in diesem Rückstande ist unerklärbar, weil der geringste Chlorgehalt, welchen eine Säure enthalten kann, ein Aequivalent beträgt, welches hinreicht, die Base in Chlorür zu verwandeln. Die Lösung des Natronsalzes giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, der aber in Salpetersäure auflöslich ist. Es ist klar, dass diese Verhältnisse einer ausführlicheren Untersuchung bedürfen.

Korksaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{S}ub$. Es ist von Laurent untersucht worden. Man erhält es durch Kochen von 2 Thln. Korksäure, 1 Thl. Schwefelsäure und 4 Thln. Alkohol in einem Destillationsgefäfs. Der neue Aether bleibt in der Retorte zurück; zur Befreiung von Alkohol und Schwefelsäure wird er zuerst mit Wasser gewaschen, dann mit schwacher Kalilauge, hierauf wieder mit Wasser, nun auf Chlorcalcium gegossen, um daraus das Wasser zu entfernen, davon wieder abgenommen und destillirt. Nach Bromeis wird diese Aetherart sehr leicht erhalten, wenn man eine Lösung der Säure in Alkohol mit Salzsäuregas sättigt, wobei sich schon ein Theil des Aethers niederschlägt. Die saure Flüssigkeit wird im Wasserbade verdunstet, bis sich das Aethylchlorür verflüchtigt hat, wobei noch mehr von dem Aether niederfällt. Der Rückstand wird mit Wasser vermischt, welches den Aether völlig abscheidet, den

man zuerst mit Wasser wäscht, dann zum Trocknen auf Chlorcalcium giefst, wovon er rein abgegossen werden kann.

Das korksaure Aethyloxyd ist farblos, leicht flüssig, riecht schwach und eigenthümlich, und schmeckt wie ranzig gewordene Nusskerne. Sein specif. Gewicht ist 1,003 bei + 18°, und sein Kochpunkt bei + 260°, wobei es unverändert überdestillirt. Es ist unlöslich in Wasser, nach allen Verhältnissen aber löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zerstören darin das Aethyloxyd, aber nicht die Korksäure, die dann abgeschieden werden kann. Gleichwie die Aetherarten, welche von Fettsäuren gebildet werden, verträgt es ohne Zersetzung die Behandlung mit einer Lösung von Kalihydrat in Wasser; durch in Alkohol gelöstes Kali wird es aber zersetzt, wobei sich korksaures Kali bildet. Es besteht, nach den Analysen von Laurent und von Bromeis, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . . .	12	62,656	Aethyloxyd	32,173
Wasserstoff . . .	22	9,542	Korksäure . .	67,827
Sauerstoff . . .	4	27,802		

Atomgewicht = 1438,72 . $C^4H^{10}O + C^8H^{12}O^3$.

Chlor verändert es in der Kälte nicht, unter Beihülfe von Wärme entwickelt sich aber Salzsäure, während eine neue Verbindung mit Chlor entsteht, die 49,3 Procent Kohlenstoff und 6,96 Procent Wasserstoff enthält, worin aber die relativen Mengen von Sauerstoff und Chlor nicht bestimmt worden sind.

Camphersaures Aethyloxyd. Malaguti hat zwei Verbindungen des Aethyloxyds mit Camphersäure entdeckt, von denen die eine neutral, und die andere eine Verbindung der neutralen mit wasserhaltiger Camphersäure ist. Er hat darüber Folgendes angegeben:

Zweifach-camphersaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{C}a + \dot{H}\overline{C}a$, wird erhalten, wenn man 2 Thle. krystallisirter Camphersäure, 4 Thle. wasserfreien Alkohols und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure zusammen destillirt, bis die Hälfte übergegangen ist, die man wieder zurückgiefst und noch ein Mal abdestillirt; dann wird der Rückstand in der Retorte mit Wasser vermischt, welches die neue Verbindung ausfällt, die sich sogleich zu einer syrupdicken Flüssigkeit vereinigt, und mehrere Male mit Wasser gewaschen wird. Aus der wasserfreien Camphersäure wird

sie ganz gleich beschaffen erhalten. Bei + 15° hat sie die Consistenz von braunem Syrup, ist farblos, durchsichtig, riecht eigenthümlich und schmeckt schwach säuerlich. Ihr specif. Gewicht ist = 1,095 bei + 20°,5. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber leichtlöslich. Bei + 196° fängt sie an zu kochen, aber der Kochpunkt erhöht sich dann, während eine Zersetzung vorgeht, es geht Wasser fort und dann kommt die neutrale Verbindung vermischt mit wasserfreier Camphersäure. Sie röthet ganz schwach das Lackmus. Von Alkalien wird sie aufgelöst und durch Säuren daraus wieder gefällt. Wird die genau gesättigte Auflösung gekocht, so geht neutrales camphersaures Aethyloxyd mit den Dämpfen weg, während camphersaures Alkali in der Flüssigkeit gebildet wird. Durch lange fortgesetztes Kochen mit Wasser erleidet sie dieselbe Veränderung. Sie besteht, nach Malaguti's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff .	24	63,204	Aethyloxyd .	16,217
Wasserstoff .	40	8,750	Camphersäure	79,840
Sauerstoff .	8	28,046	Wasser . .	3,943

Atomgewicht = 2852,48. $(C^4H^{10}O + C^{10}H^{14}O^3) + (\dot{H} + C^{10}H^{14}O^3)$.

Das darin enthaltene Wasseratom kann gegen unorganische Basen ausgewechselt werden, womit sich dann Doppelsalze bilden, welche am besten auf die Weise neutral erhalten werden, dass das zweifach-camphersaure Aethyloxyd mit einer geringeren Menge der Hydrate behandelt wird, als zur Sättigung erfordert wird, indem der Ueberschuss ungelöst bleibt. Diese Salze sind wenig untersucht worden. Sie geben sich dadurch zu erkennen, dass Säuren daraus das zweifach-camphersaure Aethyloxyd in Gestalt einer syrupdicken Masse fällen. Kali, Natron, Ammoniak, Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde und Manganoxydul bilden damit in Wasser und Alkohol auflösliche Salze; die Thonerde, die Oxyde des Eisens, das Zinkoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd und Silberoxyd bilden unlösliche oder wenig lösliche Salze. Das Kupferoxydsalz, welches von dem Ammoniumoxyd-Doppelsalze aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gefällt wird, besteht, nach Malaguti, aus $2(\dot{A}e\bar{C}a + \dot{C}u\bar{C}a + 3\dot{H}) + \dot{C}u\dot{H}^2$, und ist deswegen den basischen Salzen analog, die durch Kali und Ammoniak aus schwefelsaurem Kupferoxyd geschieden werden,

wenn man den Kupfergehalt nicht völlig ausfällt. Das Silbersalz fällt in gelatinösen Klumpen, gleichwie Thonerde, nieder, enthält kein chemisch gebundenes Wasser, erträgt + 100° ohne Zersetzung, schmilzt in höherer Temperatur, verkohlt und riecht dabei sehr angenehm. Es ist völlig neutral.

Neutrales camphersaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\bar{C}a$, wird durch Destillation des Vorhergehenden erhalten. Es geht dann mit wasserfreier Camphersäure über, in der Retorte bleibt ein wenig Kohle zurück, und zugleich bildet sich auch ein wenig Alkohol und brennbares Gas. Man löst die in die Vorlage übergegangene, butterartige, krystallinische Masse in möglichst wenigem kochenden Alkohol auf, worauf die wasserfreie Camphersäure beim Erkalten in langen Prismen anschiefst. Die übrig bleibende Flüssigkeit wird durch Wasser gefällt, welches die neutrale Verbindung und den Rückhalt von wasserfreier Säure abscheidet, die durch Kochen mit einer schwachen Lauge von Kalihydrat entfernt wird, worauf man das Ungelöste wäscht, trocknet, umdestillirt, auf's Neue abwäscht und im luftleeren Raume trocknet. Es bildet ein dickes, ölartiges Liquidum von gelblicher Farbe, welches unerträglich unangenehm riecht, wenn man es auf einer grofsen Fläche sich ausbreiten, z. B. in Papier einsaugen lässt. Es schmeckt bitter, hat ein specifisches Gewicht = 1,029, kocht zwischen + 285° und + 287°, destillirt dann über, wobei ein wenig davon zersetzt wird, verbrennt mit rufsender, leuchtender Flamme ohne Rückstand, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether, wird nur äufserst schwierig beim Kochen mit Kalihydrat zersetzt in Alkohol und Camphersäure. Mit Jod verbindet es sich chemisch. Brom vermischt sich nur damit und kann völlig wieder davon abdestillirt werden. Ammoniakgas wirkt nicht darauf. Von kalter Schwefelsäure wird es unverändert aufgelöst, in der Wärme aber zersetzt. Salpetersäure und Salzsäure wirken nicht darauf, auch nicht in der Wärme. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff .	14	65,671	Aethyloxyd . .	28,904
Wasserstoff .	24	9,352	Camphersäure .	71,096
Sauerstoff .	4	24,977		

Atomgewicht = 1601,44 . $C^4H^{10}O + C^{10}H^{14}O^3$.

Dragonsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\bar{D}r$, ist von Cahours ent-

deckt worden, welcher es *Ether anisique* nannte. Um es zu erhalten, bereitet man eine Lösung von Dragonsäure (Anissäure) in wasserfreiem Alkohol, so dass dieser damit bei + 50° bis + 60° fast gesättigt ist, und sättigt diese Lösung mit trockenem Salzsäuregas, so dass sie in der Luft raucht. Bei allem diesen geschieht noch keine Vereinigung zur Aetherbildung mit der Drangonsäure, und diese kann dann noch durch Wasser unverändert wieder ausgefällt werden. Wird aber diese saure Flüssigkeit destillirt, so gehen zuerst Chloräthyl, Salzsäure und Alkohol über, und darauf folgt ein schwerer ölartiger Körper. Das Destillat wird durch Waschen mit Wasser von Salzsäure und Alkohol befreit, darauf durch eine Lösung von kohlensaurem Natron von freier Dragonsäure. Nachdem es dann wieder mit Wasser gewaschen ist, wird es über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und für sich rectificirt.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche nach Anis riecht und süfslich und brennend schmeckt. Sie sinkt in Wasser unter und siedet zwischen + 250° und + 255°. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. In verschlossenen Gefäfsen lässt sie sich unverändert aufbewahren, aber durch Berührung mit der Feuchtigkeit der Luft wird sie sauer. Im Sieden mit Kalilauge giebt sie Alkohol und dragonsaures Kali. Ammoniak verwandelt sie langsam in einen krystallisirenden Körper, welcher schwerlich etwas anderes als das Amid der Dragonsäure sein kann.

Es besteht, nach Cahour's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff .	20	66,709	Aethyloxyd . .	20,553
Wasserstoff .	24	6,650	Dragonsäure . .	79,447
Sauerstoff .	6	26,641		

Atomgewicht = 2252,16 . $C^4H^{10}O + C^{16}H^{14}O^5$.

Chlordragonsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e + C^{16}H^{12}Cl^2O^5$ und

Bromdragonsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e + C^{16}H^{12}Br^2O^5$, sind von Cahours entdeckt worden. Sie werden auf dieselbe Weise bereitet, wie der vorhergehende Aether, und sind einander vollkommen ähnlich.

Die leichteste Bildungsmethode dieser Aetherarten besteht jedoch darin, dass man dragonsaures Aethyloxyd mit wasserfreiem Chlor oder Brom behandelt, wobei die neuen Verbindungen in Krystallen anschiefsen, in dem Maafse, wie sie sich

bilden. Man wäscht dann die krystallisirte Masse mit Wasser aus, presst sie zwischen Löschpapier, löst sie in Alkohol auf und krystallisirt sie daraus ein paar Mal.

Diese Aetherarten krystallisiren in langen, farblosen, glänzenden Nadeln, schmelzen leicht und können sublimirt werden. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, besonders in der Wärme. Kalilauge vereinigt sich mit der Säure und scheidet das Aethyloxyd in Alkohol verwandelt ab.

Dragonsalpetersaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\ddot{\ddot{N}} + C^{16}H^{12}O^{4}$, wird ähnlich, wie die vorhergehenden Aetherarten, aus der fertigen Säure gebildet, wenn man diese in warmem Alkohol löst, die Lösung mit Salzsäuregas sättigt und erhitzt. Aber es wird auch erhalten, wenn man dragonsaures Aethyloxyd in einer gleichen Gewichtsmenge concentrirter Salpetersäure auflöst. Das Gemisch erhitzt sich, und Wasser fällt nach dem Erkalten dragonsalpetersaures Aethyloxyd aus, in Gestalt von gelben Flocken, die man zuerst mit Wasser wäscht, darauf mit ammoniakhaltigem Wasser, um freie Säure auszuziehen. Dann behandelt man es wieder mit Wasser und zuletzt krystallisirt man es aus einer Lösung in Alkohol, was zwei bis drei Mal wiederholt werden muss. Es krystallisirt in grofsen farblosen, glänzenden Tafeln, schmilzt zwischen $+ 98^{0}$ und $+ 100^{0}$, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, aber leicht löslich in warmem Alkohol. Es löst sich in Schwefelsäure auf, in der Wärme mehr als in der Kälte, und es schiefst daraus beim Erkalten wieder an. Der Rest wird durch Wasser unverändert abgeschieden. Durch Salzbilder verändert es sich nicht, und durch Kali wird das Aethyloxyd in Gestalt von Alkohol abgeschieden.

Naphtalinsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e + C^{8}H^{4}O^{3}$, wird auf ähnliche Weise erhalten, wie das citronensaure Aethyloxyd. Es ist ein nicht weiter untersuchtes öläh nliches Liquidum.

Anilsalpetersaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\ddot{\ddot{N}} + C^{14}H^{8}O^{4}$, wird, nach Cahours, erhalten, wenn man spirsaures Aethyloxyd mit Eis abkühlt und concentrirte rauchende Salpetersäure unter Umrühren tropfenweise hinzusetzt, mit der Vorsicht, dass sich die Masse nicht erhitzt, in welchem Falle sie leicht in Pikrinsalpetersäure übergeht. Aus der sauren Flüssigkeit fällt Wasser

dann anilsalpetersaures Aethyloxyd in Gestalt eines Oels aus, welches nach einigen Tagen erstarrt. Dies geschieht sogleich, wenn man es mit Wasser wäscht, welches ein wenig Ammoniak enthält. Das Erstarrte ist gelblich. Man kocht es zuerst mit Wasser aus, und löst es darauf in siedendem Alkohol auf, worauf es in seideähnlichen gelben Nadeln anschiefst.

Diese Aetherart giebt, gleichwie spirsaures und lekanorsaures Aethyloxyd, Verbindungen mit 1 At. von einer unorganischen Base, ohne dass sich das Aethyloxyd abscheidet. Diese Doppelsalze sind jedoch nicht studirt worden. Kali im Ueberschuss bemächtigt sich der Säure, und bringt Alkohol aus dem Aethyloxyd hervor.

Bei anhaltender Digestion mit starkem kaustischen Ammoniak in einer verschlossenen Flasche wird es in einigen Wochen zu einem gelben Liquidum aufgelöst, welches beim Verdunsten an den Rändern der Flüssigkeit einen gelben Körper absetzt, welcher von der Flüssigkeit wieder aufgelöst wird, so lange diese freies Ammoniak enthält. Durch Sättigen des Ammoniaks mit einer Säure wird er sogleich niedergeschlagen. Er ist ein Amid von der Salpetersäure, worin das Amid mit demselben Paarling verbunden ist, welcher in der Anilsalpetersäure enthalten ist. Es kann *Anilnitramid* genannt werden. Es löst sich in Alkohol auf und schiefst daraus in kleinen, glänzenden, gelben Krystallen an. Bis zu einem gewissen Grade kann es unverändert sublimirt werden. Es ist etwas löslich in siedendem Wasser, aber am besten löst es sich in Alkohol und in Aether. Es ist auch in schwacher kaustischer Lauge auflöslich, und wird durch Säuren unverändert daraus wieder niedergeschlagen. Aber durch Kochen mit starker Lauge wird Ammoniak entwickelt und das Kali mit Anilsalpetersäure verbunden. Es besteht, nach Cahours' Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	14	46,15
Wasserstoff	12	3,29
Stickstoff	4	15,38
Sauerstoff	8	35,18

Atomgewicht = 2276,88 . $NH^2 + \ddot{N}\,C^{14}H^8O^4$.

Margarinsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{M}gr$, wurde zuerst von Laurent hervorgebracht. Es wird, nach Bromeis, am besten erhalten, wenn man 1 Thl. von der Säure in 4 bis 5 Thln.

wasserfreiem Alkohol auflöst, welcher so warm gehalten wird, als es zur Lösung der Säure erforderlich ist, und damit fortfährt, während Salzsäuregas hineingeleitet wird, bis sich der Aether ausgefällt hat. Der Aether wird dann zuerst mit Wasser gekocht und darauf zur Entfernung von Margarinsäure mit lauwarmem wasserhaltigen Alkohol, was mit kalihaltigem Wasser nicht eben so sicher geschieht, weil sich margarinsaures Kali nicht in Wasser löst, wenn es eine gewisse Quantität Kali im Ueberschuss enthält. Der Aether enthält noch Alkohol, von dem er durch Schütteln mit siedendem Wasser befreit wird, worauf er beim Erkalten erstarrt. Wird er nun in wasserhaltigem Alkohol bei + 40° aufgelöst und die Lösung langsam bis zu + 8° oder darunter abgekühlt, so schiefst er daraus in grofsen, farblosen, spiefsigen Krystallen an, welche fast diamantglänzend sind, und von denen man die Lösung in dieser niedrigen Temperatur abgiefst.

Ausgepresst und unter + 8° getrocknet sieht dieser Aether ähnlich wie krystallisirtes Gallenfett (Cholesterin) aus. Er ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei + 21°,5 zu einem Oel, welches krystallinisch erstarrt. Bei einer höheren Temperatur lässt er sich unverändert überdestilliren. Man kann ihn als ein festes Fett betrachten, worin das Lipyloxyd durch Aethyloxyd ausgewechselt worden ist, aber er wird durch Kali viel schwieriger verseift, als margarinsaures Lipyloxyd. Er besteht, nach Bromeis' Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	38	76,555	Aethyloxyd . .	12,414
Wasserstoff . .	76	12,718	Margarinsäure .	87,586
Sauerstoff . . .	4	10,727		

Atomgewicht = 3728,80 . $C^4H^{10}O + C^{34}H^{66}O^3$.

Zweifach-talgsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e^2\overline{S}tr + \dot{H}^2\overline{S}tr$, wurde von Lassaigne hervorgebracht, und war die erste Aethyloxyd-Verbindung mit einer fetten Säure, welche bekannt wurde. Nachher ist es von Redtenbacher und Stenhouse untersucht worden. Lassaigne hielt es für die neutrale Verbindung, womit jedoch die Analysen nicht übereinstimmten. Es wird auf dieselbe Weise bereitet, wie das margarinsaure Aethyloxyd. Nach dem Auswaschen mit Wasser und lauwarmem wasserhaltigen Alkohol, und nach dem Behandeln mit siedendem Wasser, bildet es ein festes Fett, nicht unähnlich im

Aeufseren dem Wachs, aber etwas krystallinisch und viel leichter schmelzbar als dieses. Aus einer nicht völlig gesättigten Lösung in warmem Alkohol schiefst es in feinen, seideglänzenden Nadeln an. Eine zu sehr gesättigte Lösung erstarrt völlig beim Erkalten. Es ist geruch- und geschmacklos, schmilzt zwischen + 30° und + 31°. Bei seiner Destillation wird es zersetzt, aber es ist nicht untersucht worden, ob sich margarinsaures Aethyloxyd unter den Producten der Destillation befindet. Im Sieden mit Kalihydrat wird es verseift mit Entwickelung von Alkohol. Nach den Analysen sowohl von Redtenbacher, als auch von Stenhouse, besteht es aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	72	77,187	Aethyloxyd .	6,606
Wasserstoff .	144	12,823	Talgsäure . .	91,789
Sauerstoff . .	7	9,990	Wasser . . .	1,605

Atomgewicht = 7007,20 . $C^4H^{10}O + H^2O + C^{68}H^{132}O^5$.

Es ist nicht untersucht worden, das Wasser darin gegen unorganische Salzbasen auszuwechseln und auf diese Weise Doppelsalze hervorzubringen, was wahrscheinlich glücken wird, wenn man den Versuch zweckmäfsig anstellt.

Oelsäures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{Ol}$, ist zuerst von Laurent dargestellt und nachher vollständiger von Varrentrapp untersucht worden. Es wird auf dieselbe Weise bereitet, wie die vorhergehenden Aetherarten, und es fängt bald an sich abzuscheiden. Durch Waschen mit Wasser wird es von Salzsäure und mit wasserhaltigem Alkohol von Oelsäure befreit. Es ist ganz einem fetten Oel ähnlich, hat 0,871 specif. Gewicht bei + 18°, wird bei seiner Destillation zersetzt, löst sich nicht in Wasser auf, aber leicht in Alkohol und in Aether. Es muss jedoch bemerkt werden, dass es noch nicht aus der reinen Säure bereitet und studirt worden ist, mit welcher es wohl dürfte erhalten werden können, wenn man aus Alkohol krystallisirten ölsauren Baryt mit Alkohol zersetzt, der mit Salzsäuregas gesättigt worden ist. — Laurent hat empfohlen, ihn zum Schmieren der Achsen in Uhren anzuwenden, aber nach dem Vermischen mit margarinsaurem Aethyloxyd, um es weniger dünnflüssig zu machen. Es ist jedoch unsicher, ob er der Verwandlung der Oelsäure besser widersteht, als ölsaures Lipyloxyd.

Elaidinsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{El}$, ist von Laurent entdeckt worden, und wird wie die vorhergehenden Aetherarten bereitet.

Es ist ein etwas gelbliches, geruchloses Oel, welches durch Behandeln mit Chlorcalcium und durch Rectification farblos erhalten wird. Es hat 0,868 specif. Gewicht bei + 18°, kocht erst bei + 370° und destillirt unverändert über. Richtig wasserfrei brennt es wie ein fettes Oel. Es löst sich nicht in Wasser, bedarf sein achtfaches Volum Alkohol um aufgelöst zu werden, und mischt sich mit Aether nach allen Verhältnissen. Von Kali wird es in Wasser schwierig verseift und es ist dazu anhaltendes Kochen erforderlich, aber in Alkohol geschieht dies sogleich. Nach den übereinstimmenden Analysen von Laurent und Meyer besteht es aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	40	77,463	Aethyloxyd . .	11,933
Wasserstoff . .	76	12,226	Elaidinsäure. . .	88,067
Sauerstoff . .	4	10,311		

Atomgewicht = 3879,04 . $C^4H^{10}O + C^{36}H^{66}O^3$. Eine ganz gleiche Zusammensetzung muss auch der reine ölsaure Baryt haben, besonders da er, mit ein wenig salpetriger Säure und Alkohol übergossen, in wenigen Stunden in elaidinsaures Aethyloxyd verwandelt wird.

Brenzölsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\,p\overline{Ol}$, (Fettsäure-Aether) ist von Redtenbacher hervorgebracht und analysirt worden. Die Bereitung ist der der vorhergehenden ähnlich. Es ist ein farbloses Liquidum, riecht angenehm melonenähnlich, ist leichter als Wasser und erstarrt bei — 9° krystallinisch. Sein Siedepunkt ist über + 100°, und es lässt sich unverändert überdestilliren. Von Wasser wird es wenig aufgelöst, aber es ist leicht löslich in Alkohol und in Aether. Von kaustischem Kali wird es auf gewöhnliche Weise zersetzt. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	14	65,163	Aethyloxyd . .	28,68
Wasserstoff . .	26	10,053	Brenzölsäure . .	71,32
Sauerstoff . . .	4	24,784		

Atomgewicht = 1613,92 . $C^4H^{10}O + C^{10}H^{16}O^3$.

Sitinsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{Sit}$, (Oenanthäther, Liebig und Pelouze). Es wird aus Sitinsäure mit Alkohol und Salzsäure eben so wie die vorhergehenden bereitet. Ursprünglich wurde es bei der Branntweinbereitung erhalten, sowohl aus Wein als auch Roggen, und es ist in dem Fuselöl enthalten, welches zuletzt aus der gegohrenen Flüssigkeit übergeht, so wie auch in

dem Rückstande von der Rectification des ersten schwächeren Branntweins (S. 391).

Es ist von Liebig und Pelouze entdeckt worden Dieser Aether verursacht den Geruch, durch welchen man in einer leeren Bouteille erkennen kann, dass Wein darin gewesen ist. Dieser Geruch kann nicht von Alkohol mit Wasser hervorgebracht werden, ein solches Gemisch bekommt ihn aber durch eine geringe Spur von dieser Aetherart. — Es wird erhalten, wenn man die Weinhefe mit ihrem halben Volum Wassers vermischt und destillirt, eine Operation, die in Frankreich im Grofsen ausgeführt wird, um die Weinhefe zu Gute zu machen. Man bekommt dann einen Spiritus von 0,96 specif. Gewicht, der auf's Neue destillirt wird, um ihn von 0,917 zu erhalten. Wenn gegen das Ende das Uebergehende ein specif. Gewicht von 0,96 hat, so fängt ein Fuselöl an das Destillat milchig zu trüben. Dieses Oel ist das oenanthsaure Aethyloxyd, welches dann aufgesammelt wird. Nach Versuchen im Grofsen von Deschamps liefern 10000 Thle. des rohen Spiritus von 0,96 bei dem Umdestilliren 1 Thl. dieser Aetherart. Darnach hat man berechnet, dass der Wein nicht mehr als $^1/_{40000}$ davon enthalte. Der abgeschiedene Aether enthält gewöhnlich freie Oenanthsäure und ist grün von oenanthsaurem Kupferoxyd. Hiervon wird er durch Schütteln mit einer Lösung von kohlensaurem Natron befreit, womit er sich zu einer milchigen Flüssigkeit mischt, die sich nicht eher scheidet, als bis sie erwärmt wird; dann schwimmt der Aether oben auf und wird abgenommen. Er wird nun, um ihn von Alkohol und Wasser zu befreien, auf Chlorcalcium in so grofsen Stücken gegossen, dass diese durch die ganze Flüssigkeit reichen. Der davon abgegossene Aether ist nun rein.

Er bildet eine farblose, dünne Flüssigkeit, die einen starken, in der Nähe betäubenden weinartigen Fuselgeruch und einen scharfen, unangenehmen Geschmack besitzt. Sein specif. Gewicht ist 0,862, sein Siedepunkt fällt zwischen + 225° und + 230°. Er kann unverändert destillirt werden. Bei der Destillation mit Wasser gehen mit jedem Pfund Wasser 6 Grammen Aether über. In Wasser ist er unlöslich, aber löslich in Aether und Alkohol. Kohlensaure Alkalien wirken nicht darauf, durch kaustische Alkalien wird er aber in Sitinsäure und Alkohol zersetzt. Ammoniak macht davon eine Ausnahme,

indem es weder in flüssiger noch in Gasform darauf einwirkt. Diese Aetherart fanden sie zusammengesetzt aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	18	72,046	Aethyloxyd . .	24,663
Wasserstoff . .	36	11,969	Sitinsäure . .	75,337
Sauerstoff . .	3	15,985		

Atomgewicht = 1876,80 . $C^4H^{10}O + C^{14}H^{26}O^2$. Sein specifisches Gewicht in Gasform wurde von Liebig und Pelouze = 10,508 gefunden. Wenn 1 At. Sitinsäure 2 Vol. entspricht, und sich diese mit 2 Vol. Aethyloxyd verbunden haben, so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung = 10,3348.

Wöhler hat bemerkt, dass die Frucht von Quitten (Pyrus Cydonia) im Geruch viele Aehnlichkeit mit sitinsaurem Aethyloxyd hat. Das Riechende sitzt in der Schale. Wöhler destillirte diese Fruchtschale mit wenigem Wasser, und bekam einen Tropfen von einem riechenden Oel auf dem Destillate schwimmend, welches er mit Kalihydrat versetzte und destillirte. Bei der Destillation ging dann eine geringe Portion Oel über, aber aus der in der Retorte zurückbleibenden alkalischen Flüssigkeit schied Salzsäure eine fette Säure ab, welche, so weit es die geringe Quantität zu entscheiden gestattete, die Eigenschaften der Sitinsäure besafs.

Aboleinsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\bar{A}bo$, (Oenanthylsaures Aethyloxyd, Tilley), ist von Tilley dargestellt worden. Die Bereitung ist der der vorhergehenden ähnlich. Aber Tilley sättigte die saure Alkohol-Flüssigkeit genau mit kohlensaurem Kalk, unterwarf sie dann der Destillation und fällte den Aether aus dem Destillate mit Wasser aus, worauf er ihn durch Waschen mit Wasser von Alkohol befreite und über Chlorcalcium trocknete.

Er ist eine farblose Flüssigkeit, riecht eigenthümlich angenehm, schmeckt brennend und ist leichter als Wasser. Durch starkes Abkühlen in einer Frostmischung erstarrt er krystallinisch. Er ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Er besteht, nach Tilley's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	18	68,401	Aethyloxyd . .	23,416
Wasserstoff . .	36	11,364	Aboleinsäure .	76,584
Sauerstoff . .	4	20,235		

Atomgewicht = 1976,80 . $C^4H^{10}O + C^{14}H^{26}O^3$.

Adipinsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\bar{A}d$, ist von Malaguti dargestellt und beschrieben worden. Die Bereitung ist dieselbe wie die der vorhergehenden. Es ist ein ölähnliches Liquidum, welches nach Aepfeln riecht und bitter, fast beifsend schmeckt. Sein specif. Gewicht ist 1,001 bei + 20°,5. Sein Siedepunkt + 230°. Durch Kalihydrat wird es in Adipinsäure und in Alkohol zersetzt. Es absorbirt Chlorgas, entwickelt Salzsäure dabei und wird dick wie Terpenthin. Es besteht, nach Malaguti's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	10	59,453	Aethyloxyd . .	36,634
Wasserstoff . .	18	8,889	Adipinsäure . .	63,366
Sauerstoff . .	4	31,658		

Atomgewicht = 1263,52 . $C^4H^{10}O + C^6H^8O^3$.

Capronsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\bar{C}pro$, ist von Lerch dargestellt und sowohl von ihm als auch von Fehling untersucht worden. Es wird erhalten, wenn man 1 Thl. Capronsäure und 1 Thl. wasserfreien Alkohol gelinde mit ½ Thl. concentrirter Schwefelsäure erhitzt, worauf Wasser den Aether daraus abscheidet, den man wohl auswäscht und über Chlorcalcium trocknet. Es riecht und schmeckt nach Butter, aber es riecht weniger angenehm als diese. Sein specif. Gewicht ist 0,882 bei + 18°, sein Siedepunkt, nach Lerch, + 120°, aber nach Fehling's zuletzt angestellten Versuchen + 162°. Nach Beider Analysen besteht es aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	16	66,714	Aethyloxyd . .	25,69
Wasserstoff . .	32	11,083	Capronsäure . .	74,31
Sauerstoff . .	4	22,203		

Atomgewicht = 1801,60 . $C^4H^{10}O + C^{12}H^{22}O^3$. Sein specifisches Gewicht in Gasform fand Fehling = 4,965. Wenn das Atom der Capronsäure 2 Vol. ausmacht und sich diese mit 2 Vol. Aethyloxydgas verbunden haben, ohne Condensation zu 4 Vol., so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung = 4,978. Es ist isomerisch mit wasserhaltiger Capransäure.

Capransaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\bar{C}pra$, ist von Fehling dargestellt worden. Es bildet sich auf ähnliche Weise wie das vorhergehende, aber mit fast noch gröfserer Leichtigkeit, wie selbst buttersaures Aethyloxyd, denn kaum hat man ein wenig Schwefelsäure hinzugefügt, so fängt die Flüssigkeit schon an,

sich durch den Aether zu trüben. Es wird gewaschen und getrocknet, wie das vorhergehende. Es ist ein farbloses Liquidum, welches einen Ananas-Geruch hat. Specif. Gewicht = 0,8738 bei + 15°. Siedepunkt + 214°. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	20	69,814	Aethyloxyd . .	21,509
Wasserstoff . .	40	11,598	Capransäure . .	78,491
Sauerstoff . .	4	18,588		

Atomgewicht = 2152,00 . $C^4H^{10}O + C^{16}H^{30}O^3$. Es hat, nach Fehling's Versuchen, 5,937 specif. Gewicht in Gasform. Entspricht das Atom der Capransäure 2 Vol. und haben sich diese mit 2 Vol. Aethyloxydgas verbunden, ohne Condensation zu 4 Vol., so ist das specifische Gewicht nach der Rechnung = 5,9458.

Ricinelaidinsaures Aethyloxyd (Palmitinäther) wird, nach Playfair, auf dieselbe Weise erhalten, wie die Aetherarten der fetten Säuren im Allgemeinen, und wird auch auf dieselbe Weise gereinigt. In der Sommerwärme ist es ölähnlich, aber es krystallisirt bei + 16°. Von kaltem Spiritus wird es wenig aufgelöst, aber es ist sehr auflöslich in warmem Spiritus, und es schiefst daraus unter + 16° an. Es besteht, nach Playfair's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	38	72,889	Aethyloxyd . .	11,82
Wasserstoff . .	74	11,790	Ricinelaidinsäure .	88,18
Sauerstoff . .	6	15,321		

Atomgewicht = 3916,32 . $C^4H^{10}O + C^{34}H^{64}O^5$.

Behensaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\,\overline{B}hn$, ist von Mulder und Völcker beschrieben worden, und wird wie die vorhergehenden bereitet. Der Aether fängt an zu krystallisiren, ehe der Alkohol mit Salzsäuregas gesättigt ist. Der Rest wird aus der Flüssigkeit durch Wasser abgeschieden. Dann wird er mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Er schmilzt zwischen + 48° und + 49°. Im Sieden wird er leicht verseift. Er besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	46	78,01	Aethyloxyd . .	10,445
Wasserstoff . .	92	12,96	Behensäure . .	89,555
Sauerstoff . .	4	9,03		

Atomgewicht $= 4429,60$. $C^4H^{10}O + C^{42}H^{82}O^3$.

Bensaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{Bn}$, ist von Walter hervorgebracht worden nach derselben Methode, wie die vorhergehenden. Es setzt sich in Gestalt einer krystallinischen Masse ab, ohne regelmäſsige Krystalle zu bilden. Es ist so leicht schmelzbar, dass es nicht verträgt, mit der Hand zwischen Löschpapier von der Flüssigkeit ausgepresst zu werden. Es besteht, nach Walter's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	34	75,60	Aethyloxyd . .	13,70
Wasserstoff . .	68	12,56	Bensäure . . .	86,30
Sauerstoff . .	4	11,84		

Atomgewicht $= 3378,40$. $C^4H^{10}O + C^{30}H^{58}O^3$.

Palmstearinsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{P}lst$, ist von Fremy dargestellt und untersucht worden. Die Bereitung ist der von anderen fetten Säuren gleich. Es hat bei mittlerer Lufttemperatur eine feste Form, und es kann aus seiner Lösung in Alkohol in schönen prismatischen Krystallen erhalten werden. Es hat einen schwachen Aether-Geruch, schmilzt bei $+ 21^0$, und besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	36	76,101	Aethyloxyd . .	12,966
Wasserstoff . .	72	12,643	Palmstearinsäure	87,034
Sauerstoff . .	4	11,256		

Atomgewicht $= 3553,60$. $C^4H^{10}O + C^{32}H^{62}O^3$. Schwarz, welcher diese Aetherart ebenfalls dargestellt und analysirt hat, fand darin nur 75,31 Proc. Kohlenstoff und 12,53 Proc. Wasserstoff, wonach er die Zusammensetzung zu zweifach-palmstearinsaurem Aethyloxyd $= \dot{A}e\overline{P}lst + \dot{H}\overline{P}lst$ berechnet. Es muss dann mit Basen Doppelsalze geben.

Palmitansaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{P}lt$, ist von Schwarz hervorgebracht worden. Es wird wie die Aetherarten der übrigen fetten Säuren bereitet, und es fängt bald an, sich aus der Flüssigkeit in Tropfen abzuscheiden. Der noch aufgelöste Theil davon wird durch Wasser abgeschieden. Nach dem Waschen mit Wasser erstarrt es zu einer krystallisirten Masse,

welche ohne Veränderung destillirt werden kann. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, löst sich mehr in siedendem und schiefst daraus beim Erkalten in breiten, glänzenden Blättern an. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	35	75,857	Aethyloxyd . .	13,349
Wasserstoff .	70	12,602	Palmitansäure .	86,651
Sauerstoff . .	4	11,541		

Atomgewicht = 3466,0 . $C^4H^{10}O + C^{31}H^{60}O^3$.

Cocosstearinsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{Cost}$, ist von Bromeis dargestellt worden. Es bildet sich auf ähnliche Weise wie die vorhergehenden sehr leicht und sammelt sich oben auf der Flüssigkeit an. Es ist ein wasserklares ölartiges Liquidum, welches einen Aepfelgeruch hat. Es besteht, nach seiner Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	31	74,744	Aethyloxyd . .	14,857
Wasserstoff . .	62	12,418	Cocosstearinsäure	85,143
Sauerstoff .	4	12,838		

Atomgewicht = 3115,60 . $C^4H^{10}O + C^{27}H^{52}O^3$. St. Evre dagegen giebt die Zusammensetzung an zu:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	26	72,943
Wasserstoff	52	12,118
Sauerstoff	4	14,939

Atomgewicht = 2677,60 . $C^4H^{10}O + C^{22}H^{42}O^3$.

Zweifach-myristearinsaures Aethyloxyd, $\dot{A}e\overline{Mst} + \dot{H}\overline{Mst}$, ist von Playfair entdeckt und analysirt worden. Es wird wie die vorhergehenden Aetherarten bereitet.

Es ist ein klares, farbloses, zuweilen etwas gelbliches, öliges Liquidum, hat 0,864 specifisches Gewicht, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und auflöslicher in warmem, so wie auch in Aether. Durch Kochen mit Kali wird es schwierig verseift, selbst wenn es in Alkohol aufgelöst worden ist. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	60	74,425	Aethyloxyd . .	7,644
Wasserstoff . .	120	12,365	Myristearinsäure .	90,499
Sauerstoff . .	8	13,210	Wasser	1,857

Atomgewicht = 6056,0 . $(C^4H^{10}O + C^{28}H^{54}O^3) + (\dot{H} + C^{28}H^{54}O^3)$.

Es ist klar, dass das Wasser darin gegen Basen wird ausgewechselt werden können. Playfair bemerkte auch, dass es sich in Menge in einer Lösung von kohlensaurem Kali auflöst, aber er versuchte nicht, das myristearinsaure Aethyloxyd-Kali, welches dabei gebildet wird, zu studiren.

Kokkelstearinsaures Aethyloxyd, $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{e}\,\overline{\mathrm{C}}\mathrm{clst}$, ist von Francis dargestellt und untersucht worden. Die Bereitung geschieht auf dieselbe Weise, wie die der vorhergehenden. Es scheidet sich aus der Flüssigkeit gefärbt ab, gelb oder bräunlich. In gewöhnlicher Temperatur ist es fest und spröde, geruchlos, riecht beim Erhitzen schwach, schmilzt auf der Zunge und schmeckt wie Butter. Sein Schmelzpunkt ist + 32°. Bei der Destillation wird es partiell zersetzt. Durch Kalihydrat wird es leicht verseift, aber es verträgt das Kochen mit kohlensaurem Kali. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	39	76,766	Aethyloxyd . . .	12,129
Wasserstoff . .	78	12,753	Kokkelstearinsäure	87,871
Sauerstoff . .	4	10,481		

Atomgewicht = 3816,40 . $C^4H^{10}O + C^{35}H^{68}O^3$.

Acrolsaures Aethyloxyd hat sich nicht mit Sicherheit hervorbringen lassen. Bei den Versuchen, welche Redtenbacher zur Hervorbringung anstellte, nämlich nach demselben Verfahren, wie zur Bereitung von acetylsaurem Aethyloxyd, hatte der zuerst abgeschiedene Aether die Eigenschaften und die Zusammensetzung von formylsaurem Aethyloxyd. Als er über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet wurde, nahm dieses Wasser auf und wurde durchsichtig und krystallinisch, aber nach einiger Zeit zerfiel das Salz zu Pulver, welches sich in dem Aether anschlämmte, welcher dann die Zusammensetzung von acetylsaurem Aethyloxyd hatte.

Aethyloxyd-Kali, $\dot{\mathrm{K}}\,\dot{\mathrm{A}}\mathrm{e}$. Liebig giebt an, dass Kalium und Natrium sich in wasserfreiem Alkohol bei + 50° unter lebhafter Entwickelung von reinem Wasserstoffgas oxydiren. Jedes Atomgewicht Kalium, welches oxydirt wird, entzieht dem Alkohol die Bestandtheile von 1 At. Wasser, worauf Aethyloxyd zurückbleibt, welches sich mit dem wasserfreien Kali vereinigt, so dass von 1 At. Kalium und 1 At. Alkohol 2 At. Wasserstoffgas und 1 At. Aethyloxydkali entstehen. Die neue Verbindung löst sich in dem Alkohol auf, der allmälig

davon gesättigt wird, und bei fortgesetzter Bildung von Aethyloxyd-Kali schiefst dieses daraus allmälig in grofsen, durchsichtigen Krystallen an (Aethyloxyd-Natron bildet grofse Blätter), und lässt man die Flüssigkeit erkalten, so erstarrt sie ganz und gar zu einer Masse von Krystallen. Diese Krystalle können im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet und dann verwahrt werden, wenn der Zutritt von Feuchtigkeit und Kohlensäure verhindert wird. Sie vertragen + 80° ohne zersetzt zu werden. Wie sie sich in höherer Temperatur verhalten, ist nicht angegeben. Mit Wasser verwandeln sie sich in Kalihydrat, und das Aethyloxyd durch Aufnahme von Wasser in Alkohol, der abdestillirt werden kann. Dabei wird nichts anderes erhalten, als Kalihydrat und Alkohol. Wie das trockene Aethyloxyd-Kali sich gegen trockenes Kohlensäuregas verhält, ist nicht untersucht. Man sollte vermuthen, dass dabei die Bildung von kohlensaurem Aethyloxyd-Kali stattfinden müsse. — Dies ist das erste bis jetzt bekannte Beispiel der Bildung des Aethyloxyds durch chemische Verwandtschaft.

Aethyl.

Wird das Sauerstoffatom im Aethyloxyd davon abgezogen, so bleibt C^4H^{10} übrig, was ein zusammengesetztes Radical ausmacht, welches wir *Aethyl* nennen. Zu dieser Ansicht haben wir insofern völlige Veranlassung, als sich der Sauerstoff im Aethyloxyd gegen Schwefel, Selen, Tellur und gegen Salzbilder auswechseln lässt. Das Schwefeläthyl hat die Eigenschaften einer Schwefelbasis, so dass es sich mit Sulfiden verbinden lässt, aber es kann auch, gleichwie viele von den weniger elektropositiven Schwefelmetallen, Verbindungen mit Schwefelbasen eingehen, und die Verbindungen des Aethyls mit Salzbildern verhalten sich in allen Beziehungen zu den Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren, wie die Haloidsalze zu den amphoteren Salzen. Es ist also klar, dass der zusammengesetzte Körper C^4H^{10} dieselbe Rolle spielt, wie ein einfaches schwächeres elektropositives Radical, gleichwie C^2H^2, Formyl, die Rolle eines einfachen positiven Radicals spielt.

Löwig hat einen Versuch gemacht, durch Kalium das Aethyl aus Aethylchlorür abzuscheiden. Er giebt an, dass,

wenn man in einem passenden kleinen Destillir-Apparate wasserfreies Aethylchlorür auf metallisches Kalium giefst, sich dieses mit dem Chlor vereinigt, und Aethylchlorür durch die Wärme überdestillirt, welche bei der Vereinigung hervorgebracht wird. Das Kalium überzieht sich mit einer weifsen Kruste, welche man zerdrückt, damit das Metall wieder entblöfst wird, worauf man das Aethylchlorür wieder darauf zurückgiefst, wobei sich dasselbe Phänomen wiederholt. Man wiederholt diese Operation, bis sich das Kalium in diesen weifsen Körper verwandelt hat, von dem der Ueberschuss an Aethylchlorür abdestillirt wird. Dieser Körper ist nun ein Gemenge oder eine Verbindung von Chlorkalium und Aethylkalium. Unterwirft man ihn der trockenen Destillation, so wird er verkohlt und giebt dabei brennbare Gase. Die zurückbleibende kohlige Masse entzündet sich, wenn sie mit der Luft in Berührung kommt. Er unterwarf ihn einer Verbrennungs-Analyse, und er bekam dabei Kohlenstoff und Wasserstoff, nach der erhaltenen Kohlensäure und Wasser, in dem Verhältnisse, wie 82,633 Thle. Kohlenstoff und 17,367 Thle. Wasserstoff von 100 Thln. des so verbrannten Körpers, was recht gut der Formel C^4H^{10} entspricht. Aber die verbrannte Verbindung enthielt Aethylkalium, und löste sich mit heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas in Wasser auf. Dieses Kalium bindet Kohlensäure, wenn es sich in Verbindung mit Kohle oxydirt, was Löwig übersehen hat. Diese Analyse beweist also nicht, dass der in der Salzmasse gebundene Körper die Zusammensetzung des Aethyls hat. Die sehr alkalische Flüssigkeit enthielt aufser Kali und Chlorkalium einen Körper aufgelöst, welcher daraus durch Schütteln mit Aether ausgezogen wurde, nach dessen Verdunstung im luftleeren Raum er zurückblieb in Gestalt eines Oels, welches flüchtig war und in kurzer Zeit wegdunstete. Er hat einen eigenthümlichen Geruch und einen seifenartigen, brennenden Geschmack. Aber weiter wurde er nicht untersucht. Dass aus einer so unvollständigen Untersuchung kein anderes Resultat gezogen werden kann, als dass sie sorgfältig wiederholt zu werden verdient, ist offenbar, und es wird sich dann zeigen, welche Schlüsse daraus abgeleitet werden können. Jetzt müssen wir das Aethyl noch als im isolirten Zustande unbekannt betrachten.

Das eigentliche Aethyl müsste bestehen aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	4	82,804
Wasserstoff .	10	17,196

Atomgewicht = 362,88 . C^4H^{10} = Ae. Diese Grundstoffe können sich bei der Vereinigung von 14 zu 1 Vol. condensirt haben, in welchem Fall das specif. Gewicht des Aethylgases 4,00996 wird. Die Condensation kann auch zu 2 Vol. geschehen sein, wo dann das specif. Gewicht 2,00498 sein würde. Dieser letztere Fall hat die gröfste Wahrscheinlichkeit für sich, und er scheint sich aus dem specif. Gewicht der Gase von den Verbindungen des Aethyls mit Salzbildern zu bestätigen. Das Aethyloxyd besteht dann, gleichwie das Wassergas, aus 2 Vol. von dem Radical und 1 Vol. Sauerstoff, condensirt von 3 zu 2 Vol.

Schwefeläthyl, $\acute{A}e$, auch unrichtigerweise *Schwefelwasserstoffäther* genannt, ist von Döbereiner entdeckt, von Löwig und besonders von Regnault genauer studirt worden. Es kann auf mehrfache Weise erhalten werden. Man vermischt wasserfreien Alkohol mit Salzsäure und löst Schwefeleisen darin auf. Das Metall wird auf Kosten des Alkohols oxydirt, wobei der Schwefel sich theils mit Wasserstoff und theils mit dem neugebildeten Aethyl verbindet. Die erstere der dadurch entstehenden Verbindungen geht in Gasform weg, die letztere bleibt in der Lösung und wird daraus durch Wasser gefällt. Man kann es auch durch wiederholte Destillation zusammengesetzter Aetherarten über Schwefelkalium oder Schwefelbarium erhalten, am leichtesten und reinsten aber, wenn man schwefelsaures Aethyloxyd-Kali in einem Destillations-Gefäfs mit Schwefelkalium, KS, oder Schwefelbarium, BaS, erhitzt. Hierbei vertauscht das Aethyloxyd seinen Sauerstoff mit dem Schwefel des Schwefelmetalls. Alles Wasser muss dabei vermieden werden, weil dieses sonst vorzugsweise zersetzt wird und zur Bildung von Schwefelwasserstoff Veranlassung giebt. Regnault bereitet es auf die Weise, dass er eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol in zwei gleiche Theile theilt, den einen Theil davon völlig mit Schwefelwasserstoff sättigt und ihn dann mit dem anderen vermischt. Diese Flüssigkeit wird dann in eine tubulirte Retorte gebracht und dampfförmiges Aethylchlorür hineingeleitet, so lange sich dieses darin noch condensirt, worauf man sie erhitzt. Dabei bildet sich zuerst Chlorkalium, welches niedergeschlagen wird, während Schwefel-

äthyl mit dem Alkohol überdestillirt. Es will jedoch scheinen, als wäre es viel weniger beschwerlich und umständlich, wenn man die Lösung von Schwefelkalium in Alkohol mit dem sehr leicht zu bereitenden schwefelsauren Aethyloxyd-Kali vermischen und damit destilliren würde. Dieses Salz ist in Alkohol löslich und wird sogleich zersetzt. Das Destillat wird mit Wasser vermischt, wodurch sich das Schwefeläthyl abscheidet. Es wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt.

Das Schwefeläthyl ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von höchst unangenehmem durchdringenden Geruch nach Asa foetida, der aber zugleich auch etwas ätherartig ist. Sein Geschmack ist süfslich. Sein specif. Gewicht ist 0,825 bei + 20°. Sein Siedepunkt + 75°, und es destillirt unverändert über.

Es reagirt nicht auf Pflanzenfarben, wird wenig von Wasser gelöst, welches jedoch Geruch und Geschmack davon annimmt, mischt sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether, verändert sich nicht an der Luft, ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure, und wird nicht durch eine Lösung von Kalihydrat, selbst beim Kochen, zersetzt. Bei der Destillation über trockenes Kalihydrat wird aber ein Theil davon zersetzt und mit dem unzersetzten geht Alkohol über, während in dem Hydrat Schwefelkalium gebildet wird. Es wirkt nicht auf Quecksilberoxyd; in einer Lösung von acetylsaurem Bleioxyd bewirkt es aber einen gelben Niederschlag. Mischt man es zu einer Lösung von gewöhnlichem Schwefelkalium, KS^5, in Alkohol, so entsteht ein weifser Niederschlag, der wahrscheinlich Schwefel ist, der sich aus dem Kaliumsupersulfuret, indem sich Schwefeläthyl mit KS vereinigt, abgeschieden hat. Das Schwefeläthyl besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	4	53,311
Wasserstoff	10	11,071
Schwefel	1	35,618

Atomgewicht = 563,63 . $C^4H^{10}S$. Sein specifisches Gewicht in Gasform ist, nach Regnault's Versuchen, = 3,10. Wenn sich 2 Vol. Aethylgas und 1 Vol. Schwefelgas von 3 zu 2 Vol. condensirt haben, so ist es nach der Rechnung = 3,07651.

Das Aethyl vereinigt sich mit Schwefel auch nach anderen Verhältnissen, worauf wir wieder zurückkommen, indem wir

uns hier erst mit seinen Verbindungen mit anderen Sulfureten beschäftigen wollen. Es bringt diese Verbindungen nicht direct hervor, und es sieht fast aus, als hätte es zwei isomerische Modificationen, von denen sich eine indifferent verhält, gleichwie der Aether, und die anderen Verbindungen eingeht, welche aber, wenn sie aus diesen abgeschieden wird, aus der activen in die inactive Modification übergeht, welche dann der Zustand ist, in welchem es oben beschrieben wurde. Man kann, wie ich zeigen werde, eine Verbindung des Schwefeläthyls mit Wasserstoffsulfid hervorbringen, und wenn diese Verbindung mit einem basischen Oxyd in Berührung kommt, so wird dieses durch den Wasserstoff des Wasserstoffsulfids reducirt, und das Schwefelmetall verbindet sich mit dem Schwefeläthyl. Diese Verbindungen sind von Zeise entdeckt worden. Als er Kaliumsulfhydrat mit schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali destillirte, erhielt er durch doppelte Zersetzung schwefelsaures Kali und Aethyl-Sulfhydrat. Aber die Lehre von den Aetherarten war damals noch nicht so weit entwickelt, wie jetzt, das Aethyl als Radical wurde noch als zweideutig betrachtet, und darum bildete sich Zeise damals eine andere Vorstellung von der Natur des erhaltenen Productes. Er betrachtete es als eine Wasserstoffsäure, deren Radical $C^4H^{10}S^2$ war, die Wasserstoffsäure also $= (C^4H^{10}S^2) = 2H$. Diese nannte er Mercaptan (von mercurium captans, aus dem Grunde, weil es mit grofser Energie auf Quecksilberoxyd einwirkt). Er nahm an, dass dieser Wasserstoff gegen Metalle vertauscht werde und nannte den mit den Metallen verbundenen Körper, nämlich das Radical der angenommenen Wasserstoffsäure, $C^4H^{10}S^2$, Mercaptum (von mercurio aptum), während die Verbindung mit Mercaptid bezeichnet wurde. Diese Ansicht erklärt das Phänomen vollkommen, aber es ist gewiss viel einfacher und mit den im Vorhergehenden entwickelten Begriffen vereinbarer, wenn man das Mercaptan als eine Verbindung von Wasserstoffsulfid mit Schwefeläthyl, und die davon hergebrachten Verbindungen aus Schwefelmetallen und Schwefeläthyl zusammengesetzt betrachtet.

Aethyl-Sulfhydrat, $\acute{A}e\acute{H}$, Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl, Mercaptan, wird, nach Zeise, auf folgende Weise erhalten: 100 Thle., z. B. Grammen, feinzerriebener, krystallisirter schwefelsaurer Aethyloxyd-Kalkerde, werden in

einem Destillations-Apparate mit 565 Thln. einer Auflösung von Bariumsulfhydrat übergossen, die so viel Salz aufgelöst enthält, dass 100 Thle. 15½ Thl. schwefelsaurer Baryterde geben *); das Gemische wird destillirt, indem man die Vorlage abkühlt und das, besonders anfangs, sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas ableitet. Die Masse schäumt sehr stark und muss daher in einem sehr geräumigen Gefäfs und bei vorsichtig geleiteter Wärme destillirt werden. Nach ungefähr 5 Stunden hat man von 100 Grammen Salz 0,82 Kubik-Decimal-Zoll einer farblosen, ätherartigen Flüssigkeit erhalten, die man wegnimmt; bei weiterer Destillation erhält man noch etwas davon mit Wasser vermischt. Diese Flüssigkeit, die 0,845 specif. Gewicht hat, ist noch nicht das reine Aethylsulfhydrat. Durch die Gegenwart von Wasser werden nämlich noch Schwefelwasserstoff und Alkohol gebildet. Um das Aethylsulfhydrat von diesen anderen Verbindungen zu reinigen, wird es mit Quecksilberoxyd behandelt, zu dem es eine solche Verbindungsbegierde hat, dass es fast augenblicklich, unter heftiger Wärmeentwickelung und, um mich des Verfassers eigner bezeichnender Worte zu bedienen, mit Zischen und Sieden, in eine weifse, krystallinische, fettglänzende Masse verwandelt wird. Handelt es sich daher um die wirkliche Bereitung der Verbindung, so muss man die Vorsicht anwenden, dass die durch Wärmeentwickelung verflüchtigten Theile nicht verloren werden. Man legt daher das Quecksilberoxyd in eine tubulirte Retorte mit Vorlage, kühlt beide künstlich ab, und giefst das unreine Aethylsulfhydrat durch eine als Trichter dienende Sicherheitsröhre nach und nach hinzu. Nachdem ungefähr 3 bis 4 Thle. Aethylsulfhydrat zu 1 Thl. Oxyd gemischt worden sind, nimmt man die Retorte aus dem Eise, schüttelt die Masse um und erwärmt sie gelinde, während man die Vorlage noch abgekühlt erhält. Auf diese Weise wird die Vereinigung von noch freiem Oxyd und Aethylsulfhydrat befördert. Man erhitzt die Masse zuletzt bis zum Schmelzen, was bei + 40° der Fall ist, wo noch fernere Vereinigung mit Heftigkeit vor sich geht. Der Rest von flüchtigen Stoffen wird entfernt, indem man die Masse bis zu + 114° erhitzt, wo man dann den klaren, geschmolzenen Theil

*) Diese Lösung erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in ein Gemenge von Baryterdehydrat und Wasser.

von dem gebildeten Schwefelquecksilber vorsichtig abgiefst. Nachdem er erkaltet und erstarrt ist, reibt man ihn zu Pulver und wäscht ihn mit Alkohol, bis erneuete Mengen Alkohols nicht mehr von Wasser milchig werden (was in der Fällung einer aufgelösten fremden Schwefelverbindung besteht, die zu einem ölartigen Körper zusammensinkt), sondern bei der Vermischung mit Wasser sich ein geringer, krystallinischer Niederschlag bildet, welcher das Salz selbst ist, wovon sich etwas in Alkohol aufgelöst hat. Die ausgewaschene Masse wird wieder bei + 100° geschmolzen, um sie von Alkohol zu befreien. Nun wird sie zu Pulver gerieben, zur besseren Vertheilung mit gepulvertem Quarz vermischt, in ein Glasrohr gelegt und Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet. Das Glasrohr wird in einem Wasserbade bis zu + 60° erhitzt, und die flüchtigen Producte in eine in ein Gemenge von Eis und Salz gestellte Flasche geleitet, aus der nur eine enge Röhre den überschüssigen Schwefelwasserstoff ableitet. Um zu sehen, ob die Zersetzung beendigt ist, wechselt man die Flasche. Bis zu + 85° darf das Wasserbad nicht kommen, weil sonst das Quecksilbersalz schmilzt und schwerer zu zersetzen ist. Nun hat man das Aethylsulfhydrat rein; es enthält nur Schwefelwasserstoff aufgelöst, welches man durch Schütteln mit kleinen Mengen des fein geriebenen Salzes wegnimmt, worauf man bei sehr gelinder Wärme, etwa + 58°, destillirt, so dass die Masse nicht in's Sieden geräth.

Liebig giebt folgende, allerdings mehr liefernde Bereitungsmethode des Aethylsulfhydrats an: Man bereitet eine Lösung von Kalihydrat von 1,28 specif. Gewicht, übersättigt sie mit Wasserstoffsulfid und mischt sie in einem Destillationsgefäfs mit ihrem gleichen Volum einer Lösung von schwefelsaurer Aethyloxyd-Kalkerde, die auch ein specif. Gewicht von 1,28 hat, und destillirt im Wasserbade, während die Vorlage fortwährend stark abgekühlt wird. Das Destillat wird über Schwefeläthyl-Schwefelquecksilber rectificirt und hierauf von anhängendem Wasser durch Chlorcalcium befreit. Noch weniger umständlich erhält man, nach Wöhler, das erste rohe Product auf folgende Weise: Man sättigt das Gemische von Alkohol und Schwefelsäure, wie es zur Bereitung der schwefelsauren Aethyloxyd-Salze gemacht wird, mit Kali, giefst die Flüssigkeit von dem niedergefallenen schwefelsauren Kali ab,

vermischt sie mit einem Ueberschuss von Kalilauge, sättigt sie mit Schwefelwasserstoffgas und unterwirft sie alsdann der Destillation.

Das Aethylsulfhydrat ist in diesem Zustande eine farblose, ätherartige Flüssigkeit, von zwiebelartigem Geruch und Geschmack, die das Licht nicht wie der Schwefelkohlenstoff bricht, bei + 15° nach Zeise ein specif. Gewicht von 0,842, nach Liebig aber = 0,835 bei + 21° hat, und weder für sich noch im aufgelösten Zustande saure oder alkalische Reaction zeigt. Es lässt sich schon von Weitem entzünden und verbrennt mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Es erstarrt nicht bei — 22°; bei gewöhnlicher Barometerhöhe kocht es, nach Zeise, zwischen + 62° und + 63°; Liebig dagegen fand diese Flüssigkeit so flüchtig, dass sie bei + 36°,2 und einem Druck von 27″ 8‴ Barometerhöhe kochte, und dass dieser Kochpunkt sich so lange erhielt, als noch Rückstand zu verflüchtigen war, weshalb er einen Schreibfehler in Zeise's Angabe vermuthet. Liebig fand, dass ein Tropfen davon, an dem Ende eines Glasrohrs schnell in der Luft herumgeschwenkt, durch die Kälte seiner Verdunstung zu einer blätterigen, etwas schmierigen Masse erstarrte, die darauf schmolz und sich gänzlich verflüchtigte. Es ist in Wasser etwas löslich, welches seinen Geruch und Geschmack annimmt, so dass z. B. 25 Grm. Wasser von + 17° sieben Tropfen auflösen. Es wird von Alkohol gelöst und von Wasser partiell daraus niedergeschlagen. Aether und wasserfreier Alkohol vermischen sich nach allen Verhältnissen mit ihm. Es löst Schwefel und Phosphor langsam, aber in einiger Menge auf; eben so Jod, wovon es braun wird. Durch Schütteln der Jodverbindung mit Wasser verschwindet die Farbe, indem sich eine, dem Volum nach verminderte ätherartige Flüssigkeit abscheidet, welche das Bisulfuret vom Aethyl ist. Nach Löwig und Weidmann absorbirt das Aethylsulfhydrat Stickoxydgas, wodurch es blutroth wird. Gesättigt mit dem Gas dunstet dieses in der Luft davon ab, einen rothen Dampf gebend, indem es in salpetrige Säure verwandelt wird. Das Gas dunstet davon zuletzt ganz weg, und dies findet besonders rasch im Sonnenschein statt.

Von Kalium und Natrium wird es auf die Weise zersetzt, dass sich das Metall mit dem Schwefel des Wasserstoffsulfids

verbindet, dessen Wasserstoff sich in Gasform entwickelt, und das Schwefelalkalimetall mit dem Schwefeläthyl zu einem farblosen Salz. Dagegen wird es nicht von Kali und Natron, oder solchen Sauerstoffbasen zersetzt, welche nicht durch Wasserstoffsulfid zersetzt werden. Aber die, welche dadurch in Schwefelmetalle verwandelt werden können, bringen damit Verbindungen hervor, während der Wasserstoff in dem Wasserstoffsulfid durch das Metall der Sauerstoffbase ersetzt wird. Diese Verbindungen entstehen auch, wenn man das Aethylsulfhydrat auf deren Salze wirken lässt.

Das Aethylsulfhydrat besteht, nach Zeise's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	4	38,679
Wasserstoff . .	12	9,639
Schwefel . . .	2	51,682

Schwefeläthyl . .	72,552
Wasserstoffsulfid .	27,448

Atomgewicht = 776,86 . $C^4H^{10}S + H^2S$. Sein specifisches Gewicht in Gasform ist, nach Bunsen's Versuchen, 2,11. Wenn sich 2 Vol. Schwefeläthylgas und 2 Vol. Wasserstoffsulfidgas ohne Condensation zu 4 Vol. vereinigt haben, so ist es nach der Rechnung 2,1278.

Die Verbindungen des Schwefeläthyls mit Schwefelmetallen sind, gleich wie die Schwefelsalze im Allgemeinen, entweder farblos oder gelb. Sie besitzen eine gewisse Neigung, eine Art von Schwefelsalzen zu bilden, und dies ist der Grund, weshalb sie durch Schwefelkalium, KS, nicht mehr als zur Hälfte zersetzt werden, worauf das neugebildete Schwefelkaliumsalz in chemischer Verbindung mit dem Rückstande bleibt. Diese Ausfällung einer Schwefelbasis durch eine andere gab die erste Veranlassung zu einer richtigeren Ansicht über die Zusammensetzung dieser Verbindungen. Bei der trockenen Destillation werden sie zersetzt, und liefern Schwefeläthyl, Wasserstoffsulfid, und die unorganische Schwefelbase bleibt mit Kohle gemischt zurück; dies variirt jedoch nach den verschiedenen Verwandtschaftsgraden der verschiedenen Schwefelbasen. Die Gegenwart von Wasser verändert die Destillations-Producte.

Schwefeläthyl-Schwefelkalium, $\acute{K}\acute{A}e$, wird durch Einwirkung des Metalls auf reines Aethylsulfhydrat erhalten, dessen Ueberschuss abdestillirt wird. Es bildet eine weifse, körnige, glanzlose Masse, die sich in trockenem Zustande ohne Zersetzung bis zu + 100° erhitzen lässt. Bei höherer Temperatur

schmilzt es, schwärzt sich und hinterlässt ein Gemenge von Schwefelkalium und Kohle. Es wird rasch und in Menge von Wasser aufgelöst, weniger leicht von Alkohol. Beide Lösungen reagiren alkalisch. Die Alkohollösung verträgt Siedhitze ohne Zersetzung des Salzes. Die wässerige Lösung dagegen wird leicht zersetzt. So lange die Flüssigkeit die Bleisalze noch mit gelber Farbe fällt, enthält sie Schwefeläthyl-Schwefelkalium; nachher aber fällt sie die Bleisalze mit weifser, und Quecksilberchlorid mit ziegelrother Farbe. Was sie dann enthält, ist nicht untersucht. Auch verdünnte Säuren, die man auf das trockene Schwefeläthyl-Schwefelkalium giefst, wirken mit Heftigkeit und Aufbrausen ein. Die Lösung bleibt klar und scheidet kein Aethylsulfhydrat ab, also geht auch hier eine Zersetzung desselben vor.

Schwefeläthyl-Schwefelnatrium, $\acute{\mathrm{Na}}\,\acute{\mathrm{Ae}}$, verhält sich wie das Kaliumsalz. Andere Salze mit alkalischem Radical sind nicht hervorgebracht.

Schwefeläthyl-Schwefelblei, $\acute{\mathrm{Pb}}\,\acute{\mathrm{Ae}}$, wird erhalten, wenn zu einer Lösung von Aethylsulfhydrat in Alkohol nach und nach eine Lösung von acetylsaurem Bleioxyd in Alkohol gemischt wird. Der Niederschlag ist gelb, etwas krystallinisch. Wird die Bleiauflösung im Ueberschuss zugesetzt, so löst sich der Niederschlag nachher wieder auf, und setzt man so viel hinzu, dass er fast, aber nicht vollkommen aufgelöst ist, so schiefsen nach einer Weile wieder ziemlich grofse, stark glänzende, citronengelbe Nadeln und Blättchen an, die wohl ein Doppelsalz sein möchten. Auf Papier genommen fallen sie zu einer verwebten, seideglänzenden Masse zusammen. Das Bleisalz schmilzt bei gelindem Erwärmen und wird schwarz. Von Kalilauge wird es nicht zersetzt. Von salpetersaurem Bleioxyd wird es nicht gebildet, wohl aber von kohlensaurem, welches dabei zu einer gelben Masse zerfällt.

Schwefeläthyl-Schwefelkupfer, $\acute{\mathrm{Cu}}\,\acute{\mathrm{Ae}}$, wird am besten auf die Weise erhalten, dass man fein geriebenes Kupferoxyd mit Aethylsulfhydrat übergiefst; nach 24 Stunden haben sie sich zu einer fast farblosen, weichen Masse vereinigt, aus der man das überschüssige Aethylsulfhydrat durch Wärme austreibt. Auch entsteht es beim Vermischen des aufgelösten Kaliumsalzes mit aufgelöstem Kupfervitriol, es wird aber gelb, wenn letzterer

im Ueberschuss hinzukommt. Eine Lösung von Aethylsulfhydrat in Alkohol wird von einer Alkohollösung von acetylsaurem Kupferoxyd in Gestalt einer weifsen Gallert gefällt. Dieses Salz ist weifs, mit einem geringen Stich in's Gelbe, löst sich in geringer Menge in Spiritus, wird nicht von kochender Kalilauge zersetzt, wird von Salzsäure ohne Farbe aufgelöst, und verträgt ziemlich starke Hitze, ohne sich zu zersetzen. In der Lichtflamme brennt es mit blaugrüner Farbe.

Schwefeläthyl-Schwefelquecksilber, $\acute{H}g\acute{A}e$. Die Bereitung desselben ist bereits angegeben worden. Es entsteht auch, wenn eine Lösung von Aethylsulfhydrat in Alkohol mit Quecksilberoxyd digerirt wird. Nach dem Schmelzen und Erstarren hat es ein deutlich krystallinisches Gefüge, und ist so gut wie farblos. In der Luft und im Lichte unveränderlich. Geruchlos oder nur wenig riechend, weich, fettig, zähe, wie Wallrath; riecht beim Reiben eigenthümlich, nicht nach Aethylsulfhydrat. Schmilzt zwischen + 85° und + 87°, fliefst wie ein fettes Oel; in offener Luft entzündbar. Bei + 125° fängt es an zersetzt zu werden, unter Entwickelung eines die Augen angreifenden und stechend riechenden Dampfes. Bei + 130° geht ein farbloses Destillat über, welches schwerer als Wasser und schwer entzündlich ist, aber beim Verbrennen schweflige Säure entwickelt. Bei hinlänglicher Hitze bleibt in der Retorte fast nichts zurück, und es ist viel Quecksilber reducirt. Es entwickelt sich kein Gas. — In Wasser oder Alkohol ist das Salz wenig auflöslich, in dem letzteren jedoch ein wenig mehr. Nach Liebig löst es sich in 12 bis 15 Thln. kochenden 80procentigen Alkohols. Beim Erkalten schiefst es daraus in weichen, durchscheinenden, glänzenden Blättern an, die nach dem Trocknen den Glanz von polirtem Silber haben. Liebig hält diese Auflösung in Alkohol und seine Auskrystallisirung daraus für die sicherste Art, das Salz von fremden Einmengungen rein zu bekommen. Es schmilzt beim Erhitzen in Wasser, verändert sich aber nicht, selbst nicht beim Kochen mit Kalilauge. Verdünnte Säuren wirken nicht darauf, und concentrirte verändern es auf eine nicht näher bestimmte Weise. Metallisches Blei scheidet aus dem geschmolzenen Salz Quecksilber aus und tritt an dessen Stelle. Mit Einfach-Schwefelkalium verbindet es sich auf nassem Wege theilweise in der Art, dass sich Schwefelquecksilber abscheidet und ein Doppelsalz in der Flüs-

sigkeit auflöst. Es schmilzt auch mit Quecksilberchlorid zusammen. Bei stärkerer Erhitzung findet eine Zersetzung statt, es geht eine dünnflüssige, ätherartige Flüssigkeit über, und es bleibt eine mit metallischem Quecksilber gemengte, dicke Masse zurück. Die Destillationsproducte sind nicht weiter untersucht.

Schwefeläthyl-Schwefelsilber, $\overset{\prime}{Ag}\,\overset{\prime}{Ae}$, ist farblos und entsteht, jedoch nur langsam, aus Chlorsilber, Aethylsulfhydrat und etwas Alkohol. Der Niederschlag, welcher sich in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bildet, scheint zugleich Salpetersäure zu enthalten.

Schwefeläthyl-Schwefelgold, $\overset{\prime}{Au}\,\overset{\prime}{Ae}$ oder $\overset{\prime\prime\prime}{Au}\,\overset{\prime}{Ae}^3$, erhält man, wenn man eine Lösung von 1 Thl. Aethylsulfhydrat in 60 bis 70 Thln. Alkohol von 0,816 specif. Gewicht mit einer Lösung von neutralem Goldchlorid in 15 bis 20 Thln. Alkohol mit der Vorsicht vermischt, dass nicht alles Aethylsulfhydrat niedergeschlagen wird. Die Masse ist nun ein dicker Brei, den man mit mehr Alkohol verdünnt, auf ein Filtrum bringt, mit Spiritus auswäscht und zuletzt im luftleeren Raume trocknet. Die Verbindung bildet dann farbenlose Klumpen, ähnlich dem getrockneten Thonerdehydrat. Beim Reiben wird sie elektrisch, ohne aber zu riechen. In Wasser und Alkohol unlöslich; höchstens nimmt letzterer eine Spur auf. Nicht zersetzbar von kaustischem Kali, Salzsäure und Schwefelsäure, weder verdünnt noch concentrirt. Salpetersäure wirkt lebhaft ein. Wasserstoffsulfid und Sulfhydrate färben sie langsam gelb. Sie verträgt $+ 190^0$ ohne Zersetzung; darüber hinaus erhitzt, giebt sie, ohne zu schmelzen, ein klares, schwach gelbliches Liquidum und hinterlässt Gold mit einer nicht bemerkenswerthen Spur von Kohle, und einer Spur von sublimirtem Schwefel im Retortenhalse. Beim Glühen in offener Luft verliert das Gold kein $^1/_{500}$. Jenes Liquidum, welches das Mercaptum hätte sein müssen, war es nicht, es ging mit Kalium keine Verbindung ein, und schien ein Gemenge von mehreren Körpern zu sein. Die Verbindung ist nicht analysirt, man weifs also nicht sicher, nach welcher von den angeführten Formeln sie zusammengesetzt ist. Aber da sich nach der ersteren eine Menge Chlor von dem Goldchlorid abscheiden müsste, ohne geraden Austausch, so ist die letztere wahrscheinlich die richtige.

Schwefeläthyl-Schwefelplatin, $\overset{\prime\prime}{Pt}\,\overset{\prime}{Ae}^2$, entsteht, wenn eine Lösung von Platinchlorid in Alkohol in eine Lösung von Aethyl-

sulfhydrat getropft wird. Es ist gelb und unzusammenhängend. Verträgt bei der Destillation fast Glühhitze, ehe es die Farbe zu verändern anfängt, wo es dann schwarz wird, und ein Liquidum übergeht, welches flüchtiger, dünnflüssiger und anders riechend ist, als das von Schwefeläthyl-Schwefelgold. In der Retorte bleibt Schwefelplatin.

Aethyl-Sulfocarbonat, $\overset{\prime}{Ae}\overset{\prime\prime}{C}$, ist von Schweitzer entdeckt worden. Es kann nicht aus dem indifferenten freien Schwefeläthyl mit Kohlensulfid hervorgebracht werden, sondern es wird auf folgende Weise bereitet: Man löst Kalihydrat in 80procentigem Alkohol, theilt die Lösung in zwei gleiche Theile, sättigt die eine mit Wasserstoffsulfid und vermischt sie dann mit der anderen, wodurch eine Lösung von $\overset{\prime}{K}$ in Alkohol erhalten wird. Wird diese zu Kohlensulfid gesetzt, so scheidet sich sogleich das Kaliumsalz in Gestalt einer dünnflüssigen dunkelrothen Flüssigkeit ab. In diese werden nun die Dämpfe von Aethylchlorür eingeleitet, welche sich darin condensiren. Das Ganze wird einige Tage lang in Ruhe gelassen. Während dieser Zeit schiefst Chlorkalium daraus an. Dann wird mehr Aethylchlorür hineingeleitet und dieses noch einige Male wiederholt, bis das Kaliumsalz darin als zersetzt angesehen werden kann. Hinzugesetztes Wasser scheidet jetzt einen ölähnlichen Körper daraus ab, der aber freies Kohlensulfid enthält, dessen Entfernung jedoch dadurch glückt, dass man ihn mit einer kalten Lösung von ein wenig Schwefelkalium in Wasser so oft wiederholt schüttelt, bis diese kein Kohlensulfid mehr auszieht. Dabei muss alles so kalt als möglich erhalten werden, indem Wärme zersetzend darauf einwirkt.

Das Aethyl-Sulfocarbonat ist ein gelbes, ölähnliches Liquidum von einem süfslichen, knoblauchartigen Geruch und einem angenehmen, süfslichen, anisartigen Geschmack. Beim Erwärmen wird die Farbe tiefer, aber sie kehrt beim Erkalten zu der früheren wieder zurück. Es fängt bei + 160° an zu sieden, aber der Siedepunkt erhöht sich dann, was auszuweisen scheint, dass es sich dabei zersetzt. Es lässt sich entzünden und verbrennt mit blauer Flamme. In einer warmen Lösung von Schwefelkalium in Alkohol wird es sehr rasch in Kalium-Sulfocarbonat und in Schwefeläthyl zersetzt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	5	36,107
Wasserstoff .	10	5,998
Schwefel . .	3	57,895

Schwefeläthyl .	54,182
Kohlensulfid . .	45,818

Atomgewicht $= 1040{,}25$. $C^4H^{10}S + CS^2$. Man hat alle Veranlassung zu vermuthen, dass dieser Körper mit anderen Sulfocarbonaten Doppelsalze bildet, weil wir sehen werden, dass solche existiren, verbunden mit den Doppelsalzen von kohlensaurem Aethyloxyd. Aber es ist noch kein Versuch angestellt worden, um solche für sich hervorzubringen.

Doppelverbindungen von Aethyl-Sulfocarbonat mit kohlensaurem Aethyloxyd. Diese Verbindungen sind von Zeise entdeckt und genau studirt worden. Er entdeckte 1822 eine saure Verbindung von Schwefeläthyl mit Kohlensulfid und zweifach-kohlensaurem Aethyloxyd, welche die Eigenschaft besafs, sich mit unorganischen Basen zu Salzen zu vereinigen. Die Lehre vom Aethyl und seinen Verbindungen war zu jener Zeit noch nicht entwickelt, und es war daher unmöglich, diese Verbindungen nach einer rationellen Ansicht zu betrachten. Er betrachtete also das, was mit der unorganischen Base verbunden war, als eine eigenthümliche Säure, welcher er den Namen *Xanthogensäure* gab; von ξανθός, gelb, weil ihr Kupfersalz schön gelb war. Nachher, als die Ansichten von den Aethylverbindungen besser entwickelt worden waren, hat er jedoch seine früheren Versuche wieder aufgenommen und die Zusammensetzungs-Proportionen genauer bestimmt, in Folge dessen er die Säure als eine Verbindung von 1 At. Aethyloxyd-Sulfocarbonat mit 1 At. wasserhaltigem Kohlensulfid betrachtete $= \dot{A}e\overset{\prime\prime}{C} + \dot{H}\overset{\prime\prime}{C}$, worin das Wasseratom durch unorganische Sauerstoffbasen ersetzt würde und Doppelsalze von Aethyloxyd-Sulfocarbonat mit Metalloxyd-Sulfocarbonaten entstanden $= \dot{A}e\overset{\prime\prime}{C} + \dot{R}\overset{\prime\prime}{C}$. Die relativen Proportionen der einfachen Grundstoffe, welche nach dieser Ansicht vorausgesetzt werden, sind vollkommen bestätigt worden.

Der gröfste Theil von Zeise's Versuchen ist auch mit gleichem Resultat von Liebig, Pelouze und Couërbe wiederholt worden. Die Erforschung dieses Gegenstandes gehörte unstreitig zu den schwierigsten Aufgaben, die im Bereich der Wissenschaft vorgekommen sind. Diese Verbindungen wurden nachher stets nach Zeise's Formel zusammengesetzt betrachtet.

Aber es ist nicht mit gewöhnlichen Verhältnissen vereinbar, dass sich ein Sulfid mit einer Sauerstoffbase vereinigt. Arseniges Sulfid z. B. wird von Kalihydrat aufgelöst und durch Säuren wieder vollständig niedergeschlagen, ganz so, wie wenn es ganz einfach damit Kali-Sulfarsenik gebildet hätte. Aber wir wissen, dass es sich dabei in arsenigsaures Kali und in Kalium-Sulfarsenit theilt, und dass durch Reagentien das letztere Salz zerstört werden kann, während sich das erstere erhält. Ganz dasselbe muss stattfinden mit dem Aethyl-Sulfocarbonat, wenn eine Sauerstoffbasis darauf einwirkt, und es ist klar, dass, wenn man das Atomgewicht des Salzes, worin man 1 At. Kali, 1 At. Aethyloxyd und 2 At. Kohlensulfid annimmt, drei Mal höher nimmt, man bei denselben gegenseitigen Gewichten und Atomen der Grundstoffe $(\dot{K}\ddot{C} + \dot{A}e\ddot{C}) + 2(\acute{K}\overset{\prime\prime}{C} + \acute{A}e\overset{\prime\prime}{C})$ bekommt, was also als die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindungsart angesehen werden muss, besonders da sie dadurch mit gewöhnlichen chemischen Verhältnissen übereinstimmend wird. Diese Verbindungen können dann Aethyl-Oxy-Sulfocarbonate genannt werden.

Wenn man 1 Thl. geschmolzenes Kalihydrat in 12 Thln. Alkohol von 0,800 specif. Gewicht, oder in der Hälfte wasserfreien Alkohols auflöst, und dann allmälig Schwefelkohlenstoff hinzufügt, bis endlich die Flüssigkeit aufgehört hat, alkalisch zu reagiren, so entsteht in derselben ein Doppelsalz, welches das Salz ausmacht, was zuerst xanthogensaures Kali, nachher Kali-Aethyloxyd-Sulfocarbonat genannt wurde, und welches wir jetzt Kalium-Aethyl-Oxysulfocarbonat nennen. Ueberlegt man, was hier vorgeht, so fällt es in die Augen, dass die Theilung des Alkohols in Aethyloxyd und Wasser nicht der katalytischen Kraft des Kohlensulfids zugeschrieben werden kann, sondern dass sie eine andere Ursache haben müsse, nämlich die Mitwirkung der chemischen Vereinigungskraft, welche nach der letzteren Ansicht stattfinden muss, indem von 6 At. Kohlensulfid 2 At. ihren Schwefel gegen den Sauerstoff in 2 At. Kali, welches sich dadurch in 2 At. $\acute{K}$ verwandelt, und 1 At. Sauerstoff aus einem jeden der beiden Atome Alkohol auswechseln, wodurch 2 At. Schwefeläthyl und 2 At. Wasser gebildet werden, welche letztere aus der Verbindung austreten. Die auf diese Weise gebildeten 2 At. Kohlensäure vereinigen

sich mit 1 At. Kali und 1 At. Aethyloxyd, welches aus dem Alkohol gebildet worden ist. Die 2 At. Schwefelkalium und 2 At. Schwefeläthyl vereinigen sich mit 4 At. Kohlensulfid, damit $(\dot{K}\ddot{C} + \dot{A}e\ddot{C}) + 2(\acute{K}\overset{\prime\prime}{C} + \acute{A}e\overset{\prime\prime}{C})$ bildend. Was in dieser Erklärung weniger klar aussieht, ist, dass kohlensaures Kali-Aethyloxyd in einer Lösung von freiem Kali gebildet wird. Aber ich erinnere an die Bildung des freien kohlensauren Kali-Aethyloxyds, S. 678, welche auf dieselbe Weise stattfindet.

Kühlt man die Flüssigkeit ab bis zu 0°, so krystallisirt daraus das Kali-Aethyloxyd-Sulfocarbonat in farblosen Nadeln aus. Der Mutterlauge fügt man Wasser zu, um das überschüssig zugesetzte Kohlensulfid auszufällen, decanthirt die klare Flüssigkeit und verdunstet sie vorsichtig, anfänglich an der Luft, und darauf im luftleeren Raume über Schwefelsäure; auf diese Weise erhält man noch mehr Kalium-Oxysulfocarbonat.

Saures Aethyl-Oxysulfocarbonat, $(\dot{A}e\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}) + 2(\acute{K}\overset{\prime\prime}{C} + \acute{H}\overset{\prime\prime}{C})$ wird erhalten, wenn man das so hervorgebrachte Salz durch Salzsäure zersetzt. Um es zu bereiten, bringt man das Salz in ein hohes, schmales und cylindrisches Glas, und giefst darauf Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, die vorher mit dem vier- oder fünffachen Volum Wassers verdünnt worden ist. Innerhalb 2 bis 3 Minuten hat sich eine milchige Flüssigkeit gebildet, die man mit dem vier- bis fünffachen Volum Wasser mischt; man setzt dieses allmälig und ohne die Flüssigkeit zu bewegen hinzu, damit sich das abgeschiedene saure Oxysulfocarbonat absetzen und am Boden des Gefäfses ansammeln kann. Darauf fügt man das funfzig- bis sechzigfache Volumen Wassers hinzu, um die überschüssige Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zu verdünnen und zu entfernen, und wäscht das Product zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser, ohne die Flüssigkeit viel zu bewegen, und mit der Vorsicht, dass man das Wasser darauf abgiefst. — Das saure Aethyl-Oxysulfocarbonat ist flüssig, von ölartiger Consistenz, farblos, schwerer als Wasser, riecht stark und eigenthümlich, schmeckt anfänglich scharf und sauer, dann adstringirend und bitter. Es röthet anfangs das Lackmuspapier, und bleicht es hierauf. Es ist sehr entzündlich und verbrennt unter Verbreitung eines starken Geruchs nach schwefliger Säure. Es verträgt nicht das Erhitzen. Sobald es + 24° nahe kommt, fängt es an trübe zu

werden, erhitzt sich, geräth in's Kochen, und wenn der Versuch in einem Destillationsgefäfse gemacht wird, so destillirt zuerst ein wenig reines Kohlensulfid über, dann eine Lösung von Kohlensulfid in Alkohol, und zuletzt reiner Alkohol. Diese Zersetzung geschieht sowohl mit Wasser, als wenn dieser Körper zuvor durch Chlorcalcium davon befreit worden war. Ist aber Wasser zugegen, so geht Kohlensulfid allein über, und erst nachher bei höherer Temperatur Weingeist.

In Berührung mit Luft zersetzt und bedeckt es sich mit einer weifsen undurchsichtigen Kruste. Dasselbe geht vor, wenn man es unter lufthaltigem Wasser aufbewahrt; in diesem Falle findet die Zersetzung langsam statt, wenn dieses Aethyl-Oxysulfocarbonat in eine Masse vereinigt ist, aber sehr rasch, wenn es vertheilt ist. Aus diesem Grunde bekommt man dasselbe nicht, wenn man es aus der Lösung von Kalium-Aethyl-Oxysulfocarbonat zu fällen versucht. In Wasser ist es übrigens unlöslich. Es treibt die Kohlensäure aus ihrer Verbindung mit Alkalien und den alkalischen Erden aus, und verbindet sich mit diesen Basen. Die Zusammensetzung dieses Körpers lässt sich nach der des Kaliumsalzes, woraus es gebildet wird, berechnen, und ist dann:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff .	18	29,486	Aethyloxyd .	10,095
Wasserstoff .	36	4,899	Kohlensäure .	11,996
Schwefel . .	12	52,531	Wasser . . .	2,453
Sauerstoff .	6	13,084	Schwefeläthyl .	24,582
			Kohlensulfid .	41,574
			Wasserstoffsulfid	9,300

Atomgewicht = 4505,80. $(C^4H^{10}O\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}) + 2(C^4H^{10}S\overset{\prime\prime}{C} + \overset{\prime}{H}\overset{\prime\prime}{C})$.

Es wird von allen stärkeren Basen, die man auf eine Lösung von Kohlensulfid in Alkohol einwirken lässt, gebildet. Es tragen selbst kohlensaure Alkalien zu seiner Bildung bei. In einer Lösung von Kohlensulfid in Aether, die mit Kalihydrat in Berührung gesetzt wird, bildet es sich dagegen nicht.

Das saure Aethyl-Oxysulfocarbonat bildet eigenthümliche Salze, von denen die mit Alkalien und alkalischen Erden in Wasser und Alkohol löslich sind. Die meisten aber mit metallischen Oxyden sind unlöslich. Die auflöslichen Salze besitzen einen kühlenden und piquanten Geschmack mit einem Nachgeschmack von Schwefel. An der Luft erhitzt entzünden

sich diese Salze und brennen mit Funkensprühen. Bei der trockenen Destillation werden sie zersetzt und liefern eigenthümliche, flüchtige Producte, während in der Retorte ein mit Kohle untermischtes Schwefelmetall zurückbleibt. Die flüchtigen Producte sind folgende: *a*) Ein stark nach Knoblauch riechendes Gas, welches nach der Analyse jedoch nur ein Gemisch von Kohlensäuregas und Schwefelwasserstoffgas ist. *b*) Ein eigenthümliches Oel, welches Zeise *Xanthogenöl* nennt. Dieses Oel ist gelblich und klar, besitzt einen eigenthümlichen, starken Geruch, aber weder wie Schwefelwasserstoff noch Kohlensulfid, und welcher an Allem haftet, womit das Oel in Berührung kommt. Sein Geschmack ist süfslich und stechend. In Wasser ist es wenig löslich, in Alkohol löst es sich aber leicht auf, selbst in sehr wasserhaltigem. Es reagirt weder alkalisch noch sauer, und die Lösungen von Blei- und Kupfersalzen werden davon nicht gefärbt. Es ist sehr entzündlich, und verbrennt mit blauer Flamme unter Verbreitung eines Geruchs nach schwefliger Säure. Unter den Producten der Destillation findet sich Wasser, welches verdichtet werden kann, und Aethyl-Sulfhydrat. — Wird das Kaliumsalz destillirt, so enthält der Rückstand verschiedene Producte, je nachdem die Operation mehr oder weniger weit getrieben wurde. Anfänglich bekommt man eine rothe Masse, welche aus einem Gemisch von Kaliumsulfhydrat, Kaliumsulfcarbonat und Fünffach-Schwefelkalium besteht. Wird die Operation fortgesetzt, so geht eine neue Portion Oel und Gas über, und man erhält eine schwarze, krystallinische Masse, die aus Kaliumsulfhydrat, Kohle und Fünffach-Schwefelkalium besteht. Erhöht man die Temperatur noch weiter, so bleibt am Ende ein Schwefelkalium, gemengt mit Kohle aus dem zersetzten Kohlenstoffsulfid zurück.

Die Producte der Destillation dieser Salze sind auch von Couërbe studirt worden. Er behauptet, dass Zeise's Xanthogenöl ein Gemenge von Kohlensulfid, Aethylsulfhydrat und einem neuen Körper sei, den er *Xanthil* nennt. Wird das Oel eine Zeitlang in einer Retorte bei einer Temperatur von + 100° erhalten, so gehen die beiden ersten weg, und das Xanthil bleibt zurück. Man reinigt es durch Auflösen in Alkohol, der mit Kalihydrat versetzt ist, wodurch fremde Einmengungen zerstört werden, und durch Ausfällen daraus mit Was-

ser, wobei es sich obenauf ansammelt. Man nimmt es ab und trocknet es mit Chlorcalcium. Er beschreibt es als ein farbloses Liquidum, welches durchdringend widrig riecht, 0,894 specifisches Gewicht und seinen Siedepunkt bei + 130° hat. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Nach seiner Analyse besteht es aus $C^4H^{10}O^3$, d. h. es würde Aethyltrioxyd sein. Das specif. Gewicht in Gasform fand er = 3,564; berechnet nach einer Condensation der Bestandtheile zu 2 Vol. würde es = 3,6684 sein. Wie sich bei dieser Operation das Aethyloxyd mit noch 2 At. Sauerstoff verbinden kann, und von welchem Körper diese Sauerstoffatome genommen werden, hat Couërbe nicht erklärt, die Zusammensetzung hat daher keine Wahrscheinlichkeit.

Bei der Destillation des Bleisalzes wird, aufser Kohlensulfid und Aethylsulfhydrat, ein anderer ölähnlicher Körper erhalten, welchen er *Xantharin* nennt, und welcher bei der Rectification, nachdem die beiden ersteren Körper davon abdestillirt worden sind, bei + 145° übergeht. Durch Destillation mit einer Lösung von Kalihydrat in Wasser wird er dann gereinigt. Er ist ein farbloses Liquidum, riecht eigenthümlich, nicht unangenehm, schmeckt milde, hat 1,012 specif. Gewicht und besteht nach seiner Analyse aus $C^8H^{16}SO^4$. Das specif. Gewicht in Gasform fand er = 4,541. Wenn sich die einfachen Volumen zu 3 verdichtet haben, so wäre das specif. Gewicht nach der Rechnung = 4,795. Behandelt man diesen Körper mit in Alkohol aufgelöstem Kali, so erstarrt die Masse zu einem farblosen Kalisalz, welches nach seiner Analyse besteht aus 1 At. Kali und 1 At. Xantharin, aber welches er als aus 3 At. acetylsaurem Kali und 1 At. Trisulfuretum vom Kalium zusammengesetzt betrachtet, ohne jedoch durch Versuche damit dargelegt zu haben, dass es ein Schwefelalkali enthält. Diese Angaben müssen durch weiter ausgeführte und genauere Versuche bestätigt werden.

Kalium-Aethyl-Oxysulfocarbonat $(\dot{K}\ddot{C} + \dot{A}e\ddot{C}) + 2(\overset{\prime}{K}\overset{\prime\prime}{C} + \overset{\prime}{A}e\overset{\prime\prime}{C})$ wird aus der oben angeführten Lösung von Kalihydrat in Alkohol erhalten, nachdem man so viel Kohlensulfid hinzugesetzt hat, bis alle alkalische Reaction verschwunden ist, und wenn man sie dann sehr langsam bis zu 0° abkühlt, wobei das Salz auskrystallisirt, von dem die Mutterlauge abgegossen

wird. Ich habe schon oben angeführt, wie aus der Mutterlauge noch eine Portion von dem Salze erhalten werden kann. Das Salz wird dann zwischen Löschpapier ausgepresst und im luftleeren Raume getrocknet. Sacc schreibt vor, wasserfreien Alkohol mit geschmolzenem Kalihydrat zu sättigen und diese Lösung mit Kohlensulfid bis zur Uebersättigung zu versetzen. Das Salz schiefst dann sogleich in dem Maafse an, als es sich bildet, wodurch das Ganze zuletzt zu einer Salzmasse erstarrt, die man auspresst. Das Salz wird dann durch Aether von im Ueberschuss hinzugesetztem Kohlensulfid befreit, und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Aus seiner Lösung in Alkohol schiefst es in farblosen, glänzenden Prismen an, welche in der Luft leicht einen Stich in's Gelbe annehmen, wenn man sie nicht sogleich trocknet.

Wird eine Lösung dieses Salzes zuerst in einer Evaporations-Glocke über Chlorcalcium und hierauf im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, so erhält man das Salz wasserfrei, so dass es hierauf einer Temperatur von + 200° ausgesetzt werden kann, ohne an Gewicht zu verlieren. Aus der Luft zieht dieses Salz keine Feuchtigkeit an, es löst sich aber in Wasser mit bemerkenswerther Leichtigkeit auf. In Aether und Petroleum ist es unlöslich, löst sich aber auf in Alkohol. An der Luft verliert die Lösung ihre Neutralität, sie wird alkalisch und bekommt ein milchiges Ansehen. Bei Abschluss von Luft verändert sie sich aber nach sehr langer Zeit nicht, selbst nicht bei einer Temperatur von + 60°. Wird eine Auflösung von diesem Salz in einem Destillationsgefäfse gekocht, so gehen Wasserstoffsulfid, Kohlensulfid, Alkohol und Wasser über, während eine Lösung von kohlensaurem und dithionigsaurem Kali, Kalium-Sulfocarbonat und Schwefelkalium zurückbleibt. Dagegen kann eine Lösung in wasserfreiem Alkohol bis zur Trockne destillirt werden, ohne dass sich das Salz zersetzt, kommen aber nur 8 oder 10 Proc. Wasser hinzu, so erfolgt sogleich eine partielle Zersetzung. Wird die Lösung in Wasser mit Kalihydrat vermischt und destillirt, so zersetzt sich das Salz, indem Aethyl-Sulfhydrat übergeht. Das lange Zeit hindurch der Luft ausgesetzte, krystallisirte Salz verliert an der Oberfläche seine Durchsichtigkeit, worauf es beim Auflösen in Alkohol einen Rückstand von dithionigsaurem Salz zurücklässt.

Natrium-Aethyl-Oxysulfocarbonat $(\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{A}}\mathrm{e}\ddot{\mathrm{C}}) + 2(\acute{\mathrm{N}}\mathrm{a}\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}} + \acute{\mathrm{A}}\mathrm{e}\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}})$ kann krystallisirt erhalten werden, wenn seine Auflösung in verdünnter Luft über Chlorcalcium verdunstet wird. Dann bildet es theils farblose, durchscheinende, rhombische Tafeln, theils eine eisähnliche Masse, welche letztere wieder aufgelöst und auf dieselbe Weise verdunstet, regelmäfsige, meistens nadelförmige Krystalle liefert.

Ammonium-Aethyl-Oxysulfocarbonat, $(\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{A}}\mathrm{e}\ddot{\mathrm{C}}) + 2(\acute{\mathrm{A}}\mathrm{m}\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}} + \acute{\mathrm{A}}\mathrm{e}\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}})$ kann erhalten werden, wenn man saures Aethyl-Oxysulfocarbonat mit kohlensaurem Ammoniak sättigt; am besten wird es aber durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes gebildet, entweder mit Salmiak, wenn die Salze in Alkohol gelöst werden, oder mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd, wenn sie in Wasser gelöst werden. Es ist schwierig, dasselbe in trockener Gestalt zu bekommen, wobei sehr viel zersetzt wird. Man verdunstet die Lösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure und behandelt den Rückstand mit Aether, um die Producte der Zersetzung auszuziehen. Lässt man Ammoniakgas von Alkohol absorbiren und setzt dieser Lösung Kohlensulfid hinzu, so bekommt man, statt des Ammonium-Aethyl-Oxysulfocarbonats, Ammonium-Sulfocarbonat, welches zuerst krystallisirt, und Rhodanammonium, welches während des Erkaltens der Flüssigkeit krystallisirt.

Barium-Aethyl-Oxysulfocarbonat, $(\dot{\mathrm{B}}\mathrm{a}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{A}}\mathrm{e}\ddot{\mathrm{C}}) + 2(\acute{\mathrm{B}}\mathrm{a}\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}} + \acute{\mathrm{A}}\mathrm{e}\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}})$, wird durch Schütteln von wasserfreier Baryterde mit einer Lösung von Kohlensulfid in wasserfreiem Alkohol erhalten. Die über Chlorcalcium in verdünnter Luft verdunstete Flüssigkeit hinterlässt eine zähe Masse, die im luftleeren Raume über Schwefelsäure unter Aufblähen zu einem vollkommen harten Körper, der ein weifses Pulver liefert, eintrocknet. Setzt man der zähen Masse ein wenig Wasser hinzu, so erstarrt sie zu einem Gewebe von Krystallen. Von mehr Wasser wird sie aufgelöst und liefert dann beim Verdunsten farblose Krystalle von wohlausgebildeten Lamellen oder kleinen Sternchen. Diese Krystalle enthalten 2 At. Wasser. Die zähe Masse scheint 1 At. zu enthalten. Dieses Salz wird leicht zersetzt, nicht allein während des Verdunstens im luftleeren Raume, sondern auch bei der Aufbewahrung in einem verschlossenen Gefäfse. Bei gelinder Erwärmung seiner Auflösung

in Wasser oder Alkohol wird es in kurzer Zeit gänzlich zersetzt.

Calcium - Aethyl - Oxysulfocarbonat, $(\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Ae}\ddot{C}) + 2(\acute{Ca}\overset{\prime\prime}{C} + \acute{Ae}\overset{\prime\prime}{C})$, krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer gummiartigen Masse ein.

Zink-Aethyl-Oxysulfocarbonat, $(\dot{Zn}\ddot{C} + \dot{Ae}\ddot{C}) + 2(\acute{Zn}\overset{\prime\prime}{C} + \acute{Ae}\overset{\prime\prime}{C})$, wird durch doppelte Zersetzung erhalten. Es ist in Wasser wenig löslich und setzt sich in Gestalt eines weifsen, krystallinischen Pulvers ab, welches in Alkohol löslicher ist als in Wasser. Bei der Destillation schmilzt und zersetzt sich dieses Salz und die Producte sublimiren fast ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Blei - Aethyl - Oxysulfocarbonat $(\dot{Pb}\ddot{C} + \dot{Ae}\ddot{C}) + 2(\acute{Pb}\overset{\prime\prime}{C} + \acute{Ae}\overset{\prime\prime}{C})$, wird durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit Bleizucker in Alkohol erhalten. Es dauert eine Weile, bevor es sich absetzt, und schiefst dann theils in Nadeln, theils in Gestalt einer Wolle an. Die Bestandtheile dieses Salzes werden mit einer bemerkenswerthen Verwandtschaft zusammengehalten. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nur unbedeutend darauf. Concentrirtere Schwefelsäure bewirkt jedoch ziemlich bald eine deutliche Abscheidung von saurem Aethyl - Oxysulfocarbonat. Durch trockenes Wasserstoffsulfid wird es nicht im Mindesten zersetzt. In Wasser schwärzt sich das Salz durch eingeleitetes Wasserstoffsulfid wohl am Ende, aber ohne dass eine Spur von abgeschiedener Säure bemerkt wird. Dagegen wird es von Schwefelbasen, so wie auch von den Schwefelsalzen des Wasserstoffsulfids zersetzt, wobei Schwefelblei und ein Aethyl-Oxysulfocarbonat gebildet wird. Wird das Bleisalz mit einer Lösung von Kalihydrat, in Wasser oder Alkohol, erhitzt, so wird es bei einer gewissen Temperatur schwarz, und man erhält eine Portion Kalium-Doppelsalz in der Lösung. Von einer sehr starken Lauge wird das Bleisalz aufgelöst, und die Lösung setzt dann beim Erhitzen Schwefelblei ab. Uebrigens ist das Schwefelblei, welches nach der Zersetzung durch Kali zurückbleibt, mit Bleioxyd vermischt. Das Bleisalz kann lange mit Wasser gekocht werden, bevor es anfängt, sich zu schwärzen und zersetzt zu werden.

Kupfer - Aethyl - Oxysulfocarbonat, $(\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Ae}\ddot{C}) + 2(\acute{Cu}\overset{\prime\prime}{C} + \acute{Ae}\overset{\prime\prime}{C})$, wird durch doppelte Zersetzung eines Kupfer-

oxydsalzes erhalten, wobei eine kleine Portion von dem Oxysulfocarbonat zersetzt wird durch die Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul. Dieses Salz besitzt vor den übrigen eine ausgezeichnete Beständigkeit. Es fällt in schön gelben Flocken nieder. Vor dem Trocknen muss es zuvörderst mit Wasser und dann mit Alkohol wohl gewaschen werden. Concentrirte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure sind ohne Wirkung darauf. Salpetersäure löst es unter Gasentwickelung auf, und lässt eine Substanz zurück, die mit den Fetten Aehnlichkeit und eine grünlich gelbe Farbe hat, die darauf in hellgelb übergeht. Alkalische Lösungen schwärzen dieses Salz.

Das *Quecksilberoxydsalz* fällt in farblosen, krystallinischen Körnern nieder. Die Salze von *Quecksilberoxydul, Silberoxyd, Antimonoxyd, Wismuthoxyd* und *Zinnoxyd* bilden gelbe Niederschläge. Die Salze von Quecksilberoxydul und Silberoxyd werden in kurzer Zeit schwarz, und wendet man zu ihrer Darstellung concentrirte Lösungen an, so werden sie schon im Augenblick der Fällung schwarz.

Neutrales Aethyl-Oxysulfocarbonat, $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{e}\ddot{\mathrm{C}} + 2\,\acute{\mathrm{A}}\mathrm{e}\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}}$, ist ebenfalls von Zeise entdeckt worden. Es wird erhalten, wenn man Kalium-Aethyl-Oxysulfocarbonat als sehr feines Pulver mit Alkohol zu einem Brei anrührt und Jod in kleinen Portionen hinzusetzt, so lange es dadurch nicht gefärbt wird, und indem man vermeidet, dass es nicht im Ueberschuss hinzukommt. Dabei bleibt eine Portion Jodkalium und Schwefel unaufgelöst, die man abfiltrirt, und dann wird das Liquidum destillirt. Dabei scheidet sich noch immer mehr Jodkalium und Schwefel ab, von denen das Liquidum abgegossen, die Destillation aber in gelinder Wärme fortgesetzt wird, bis nur noch ein blassgelbes Liquidum von einem eigenthümlichen Geruch übrig ist. Dieser Rückstand wird nun mit Wasser vermischt und damit mehrere Male geschüttelt. Dieses Wasser nimmt daraus Alkohol auf und scheidet das neutrale Aethyl-Oxysulfocarbonat in Gestalt eines Oels ab, welches mit Chlorcalcium getrocknet und dann rectificirt wird, wobei es fast ohne Rückstand übergeht. Es besitzt einen eigenthümlichen starken, nicht angenehmen Geruch und einen brennenden Geschmack. Sein specif. Gewicht bei + 18° ist 1,0763. Bei — 20° nimmt es noch keine feste Form an. Sein Siedepunkt

liegt zwischen $+210^0$ und $+215^0$. Kalium und Natrium wirken kalt nicht darauf und beim Erwärmen sehr schwach. Es löst sich nicht in Wasser auf, aber leicht in Alkohol und in Aether. Salpetersäure greift es nach einer Weile der Berührung heftig an. Von kaustischem Kali in Alkohol wird es nach 16 bis 24 Stunden zersetzt, indem 1 At. Kohlensäure als kohlensaures Kali ausgefällt und 1 At. Aethylsulfhydrat von dem Alkohol aufgelöst wird. Der Kohlenstoff hat sich oxydirt auf Kosten des Sauerstoffs vom Aethyloxyd und vom Wasser des Kalihydrats und er ist gegen den Wasserstoff des letzteren ausgewechselt worden. Wird die Lösung erhitzt, so geht die Zersetzung rascher vor sich, aber sie greift dann tiefer ein, so dass man zugleich Schwefelkalium in die Lösung bekommt.

Es besteht, nach Zeise's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff .	15	39,978		
Wasserstoff . .	30	6,642	Kohlensaures Aethyloxyd	26,184
Schwefel . .	6	42,736	Aethyl-Sulfocarbonat .	73,816
Sauerstoff . .	3	10,644		

Atomgewicht = 2818,5 . $C^4H^{10}O\ddot{C} + 2C^4H^{10}S\overset{\prime\prime}{C}$. Bei der Einwirkung des Jods auf das Kalisalz entstehen 1 At. neutrales Aethyl-Oxysulfocarbonat und 3 At. Jodkalium, wobei 3 At. Kohlenstoff, 3 At. Sauerstoff und 6 At. Schwefel nicht in die neue Verbindung eingehen. Der Schwefel wird abgeschieden. Zeise konnte bei seinen Versuchen nicht bemerken, wozu dieser Kohlenstoff und Sauerstoff verwandt wird, und er fand nicht, dass sich dabei Kohlenoxydgas entwickelt. Dagegen fand Cahours, dass, wenn die entsprechende Methylverbindung hervorgebracht wird, sich Kohlenoxydgas entwickelt, mit einer geringen Einmengung von Wasserstoffsulfid.

Wenn man mit dem Kalisalze ein Kupferoxydsalz fällt, so entsteht, wie wir gesehen haben, eine Verbindung, worin nicht $\dot{C}u$ und $\acute{C}u$ enthalten ist, sondern $\dot{\bar{C}}u$ und $\acute{\bar{C}}u$. Hier sind also 3 At. Sauerstoff aus dem Kupferoxyd zur Verwandlung des Theiles von dem sauren Aethyl-Oxysulfocarbonat verwendet worden, welcher bei der geraden Auswechselung keine Basis gefunden hat, womit er sich hätte vereinigen können. Offenbar hat hier die Einwirkung des Sauerstoffs zu ganz derselben

Verwandlung desselben in neutrales Aethyl-Oxysulfocarbonat führen müssen, wie die des Jods. Nach Zeise bildet sich dabei auch ein solches, aber von veränderten Eigenschaften, so dass es also nur isomerisch ist mit dem vorhergehenden. Für diesen Körper hat Zeise den empirischen Namen

Xanthelen vorgeschlagen. Es wird auf die Weise erhalten, dass man wasserfreies Kupferchlorid in ebenfalls wasserfreiem Alkohol auflöst und die Lösung mit einer Auflösung von Kalium-Aethyl-Oxysulfocarbonat vermischt, bis kein Niederschlag mehr dadurch entsteht, den man abfiltrirt. Von dem Liquidum wird der Alkohol im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit Aether behandelt, welcher das Xanthelen auflöst, mit Zurücklassung von Chlorkalium und wenig Schwefel. Die Aetherlösung, welche noch ein wenig Alkohol enthält, wird davon durch Schütteln mit Wasser befreit, worauf man den Aether verdunsten lässt und das zurückgebliebene Xanthelen im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknet. Zuletzt wird es mit einer Kochsalzlösung vermischt und mit den Wasserdämpfen überdestillirt, wodurch es von ein wenig darin aufgelöstem Schwefel befreit wird. Darauf wird es wieder über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet.

Es ist ein blassgelbes Liquidum, riecht eigenthümlich, verschieden von dem neutralen Aethyl-Oxysulfocarbonat, und hat 1,105 specif. Gewicht. Bei der trockenen Destillation wird es zersetzt und verkohlt, wobei es ein Destillat giebt, welches im Geruch ganz dem ähnlich ist, welches bei der trockenen Destillation des Kalium-Aethyl-Oxysulfocarbonats erhalten wird. Es löst Jod auf, ohne dass sich seine Zusammensetzung dadurch verändert. Mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol bildet es ein Salz, welches ein Gemenge von Kalium-Aethyl-Oxysulfocarbonat und Schwefelkalium zu sein scheint, und die davon abgegossene Flüssigkeit giebt kein Aethylsulfhydrat. Zeise unterwarf es einer Verbrennungs-Analyse und er fand darin Kohlenstoff und Wasserstoff in derselben Quantität, wie in dem neutralen Aethyl-Oxysulfocarbonat, woraus er schliefst, dass das Xanthelen ein damit isomerischer Körper sei, verschieden davon durch Geruch, Flüchtigkeit und specifisches Gewicht.

Schwefel-Aethyl mit anderen Sulfiden hat man noch nicht hervorzubringen versucht. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich

dass sie durch zweckmäfsig ausgeführte Auswechselungen erhalten werden können, z. B. von den Sulfiden des Phosphors, Tellurs, Arseniks, Antimons, Molybdäns, Wolframs, Vanadins u. s. w., indem man das Wasserstoffsulfid aus dem Aethyl-Sulfhydrat durch jene Sulfide austreiben lässt, oder wenn man die Kaliumsalze dieser Sulfide das Kalium durch ein schwefelsaures Aethyl-Doppelsalz gegen Aethyl auswechseln lässt.

Aethyl-Bisulfuret, $\ddot{A}e$, ist unter Mitscherlich's Leitung zuerst von Morin dargestellt worden. Man destillirt in einer Retorte 2 Thle. schwefelsaures Aethyloxyd-Kali, 3 Thle. Kalischwefelleber (KS^5) und 5 Thle. Wasser. Wenn das Wasser gröfstentheils übergegangen ist, wird neues Wasser zugesetzt und die Destillation wiederholt, womit man so lange fortfährt, als dem übergehenden Wasser noch Oel folgt. Die Schwefel-Aethyl-Verbindung wird von dem Wasser geschieden, über Chlorcalcium getrocknet und darauf destillirt. Sie fängt bei + 150° an zu kochen, und man setzt die Destillation fort, bis der Siedepunkt auf + 190° gestiegen ist. Das Destillat wird rectificirt, bis der Siedepunkt + 180° geworden ist, und die Rectification wird wiederholt, bis man ein Destillat bekommen hat, welches bei + 151° siedet, ohne dass sich sein Siedepunkt erhöht. Es ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, riecht widrig, knoblauchartig, schmeckt anfänglich scharf und hintennach süfslich, hat 1,000 specif. Gewicht, oder sehr nahe so, dass es in Wasser abwechselnd niedersinkt und darauf schwimmt. Siedepunkt + 151°. Es verändert sich nicht in der Luft, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, löst sich beinahe gar nicht in Wasser auf, aber dagegen leicht in Alkohol und in Aether. Es kann angezündet werden, verbrennt dann mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. In der Kälte wird es nicht von Schwefelsäure angegriffen, aber in der Wärme zersetzen sie sich einander. Salzsäure wirkt nicht darauf. Concentrirte Salpetersäure löst es beim Kochen unter Entwickelung von Stickoxydgas auf, die Lösung ist farblos und ohne Geruch, aber sie giebt mit Baryt einen viel geringeren Niederschlag, als dem aufgelösten Schwefelgehalt entspricht. Beim Sättigen mit Kali kommt der Knoblauchgeruch wieder hervor. Mit Quecksilberoxyd verbindet sich das Oel allmälig zu einer gelben Masse. Seine Lösung in Alkohol wird durch Bleizucker hellgelb und durch Quecksilberchlorid weifs gefällt.

Nach den Analysen von Morin und Cahours besteht es aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	4	39,310
Wasserstoff . .	10	8,164
Schwefel . .	2	52,526

Atomgewicht = 764,38 . $C^4H^{10}S^2$. Das specif. Gewicht in Gasform ist, nach Cahours Versuchen, = 4,27. Wenn sich 2 Vol. Aethylgas mit 2 Vol. Schwefelgas mit einer Condensation von 4 zu 2 Vol. verbunden haben, so ist das berechnete specifische Gewicht = 4,2245. — Was bei der Bereitung dieses Körpers den weniger flüchtigen Theil betrifft, so ist er eine höhere Schwefelverbindung vom Aethyl, nach Cahours Versuchen die folgende.

Aethyl-Trisulfuret, $\dot{\overset{'''}{Ae}}$ (Zeise's Thialöl). Zeise hat versucht, diesen Körper nach folgenden zwei Methoden darzustellen. 1) Man löst schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol in Alkohol auf und vermischt diese Flüssigkeit mit einer Auflösung von KS^3 in Alkohol. Nach einer Weile schiefst daraus schwefelsaures Aethyloxyd-Kali an, dadurch entstanden, dass sich das Kalium auf Kosten des Wassers im Alkohol oxydirte, während sich der abgeschiedene Wasserstoff zugleich mit den 3 At. Schwefel mit dem Aetherol vereinigte, so dass C^4H^8 dadurch in $C^4H^{10}S^3$ verwandelt wurde. Aus der Lösung fällte dann Wasser dieses Trisulfuretum aus in Gestalt eines gelblichen Oels. 2) Man vermischt eine Lösung von schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali in Wasser mit einer Lösung von KS^3 und erwärmt das Gemisch gelinde. Dabei scheidet sich das Trisulfuretum ab, während schwefelsaures Kali mit KS^3 gemengt aufgelöst bleibt.

Das Aethyl-Trisulfuret ist ein gelbliches, ölähnliches Liquidum, riecht widrig knoblauchartig, ist schwerer als Wasser, lässt sich mit Wasser unverändert überdestilliren, wird aber bei der Destillation für sich partiell in Bisulfuret zersetzt. Es löst sich nicht in Wasser auf, aber leicht in Alkohol, und diese Lösung trübt sich weder durch Kali noch durch acetylsaures Bleioxyd. In einer Lösung in Kalilauge fängt es bald an Alkohol zu bilden, während allmälig dithionigsaures Kali daraus anschiefst, gebildet durch Oxydation auf Kosten der Luft.

Gepaarte Schwefelsäuren, welche aus den Verbindungen des Aethyls mit Schwefel entstehen.

Schwefeläthyl-schweflige Säure, $C^4H^{10}S + \ddot{S}$, ist von Löwig und Weidmann entdeckt worden. Sie wird erhalten, wenn man verdünnte Salpetersäure in kleinen Portionen nach einander in Aethylsulfhydrat tropft. Die Salpetersäure wird zerstört und die Lösung bekommt eine rothe Farbe von Stickoxydgas, welches sie in Verbindung zurückhält. Man fährt damit fort, bis das Aethylsulfhydrat fast ganz, aber nicht völlig zersetzt worden ist. Es ist jedoch nicht leicht zu bestimmen, ob dies gerade stattgefunden hat, weil das Product ein öläbnlicher Körper ist, der sich eben so leicht auflöst, wie das Aethylsulfhydrat. Wenn man das Zutropfen der Salpetersäure unterbricht, so ist die Flüssigkeit warm in Folge der chemischen Wechselwirkung. Man verdünnt sie sogleich mit kaltem Wasser und giefst sie von dem Ungelösten ab. Der Ueberschuss an Aethylsulfhydrat, welcher noch übrig sein kann, wird dadurch entfernt, dass man sie, mit ein wenig Wasser gemengt, lange Zeit in einer Temperatur zwischen + 50° und + 60° erhält. Darauf wird sie mit Wasser destillirt und durch Chlorcalcium getrocknet.

Sie ist ein farbloses Liquidum, riecht höchst unangenehm und anhaltend knoblauchartig, ist schwerer als Wasser, siedet zwischen + 130° und + 140°, erleidet aber eine partielle Zersetzung, wenn man sie für sich destillirt. Von Wasser wird sie nicht aufgelöst, aber leicht von Alkohol und Aether. Die Lösung in Alkohol wird nicht durch in Alkohol aufgelöste Metallsalze gefällt. Nach der Analyse von Löwig und Weidmann, welche von H. Kopp bestätigt worden ist, besteht sie aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	4	31,458
Wasserstoff .	10	6,470
Schwefel . .	2	41,633
Sauerstoff . .	2	20,439

Atomgewicht = 964,38 . $C^4H^{10}S^2O^2$. Löwig und Weidmann betrachten sie unbedingt als eine Verbindung von $\acute{A}e + \ddot{S}$; aber es ist klar, dass sie eben so gut $Ae + \dddot{S}$ sein kann, besonders da wir gesehen haben, dass C^4H^8 sich mit 4 At. wasserfreier Schwefelsäure vereinigen kann, was auch

als CH^2 mit 1 At. Schwefelsäure angesehen werden kann. Ob sie sich mit Basen vereinigen lässt, ist nicht versucht worden. Sie geben nur an, dass sie beim Erhitzen mit Kalihydrat Aethyl-Bisulfuret abscheidet. Aber daraus kann nicht geschlossen werden, dass nicht vor dem Erhitzen eine salzartige Verbindung da war, welche dadurch zersetzt wurde.

Aethyl-Bisulfuret-Schwefelsäure, $2\dot{H}\dddot{S} + \overset{\prime\prime}{Ae}$, ist von denselben Chemikern entdeckt worden, und entsteht, wenn man die vorhergehende Säure durch Kalihydrat in der Wärme zersetzt, wobei sich Aethyl-Bisulfuret abscheidet und diese Säure mit dem Kali verbunden bleibt. Man destillirt das Liquidum, bis das Aethyl-Bisulfuret übergegangen ist, sättigt den Ueberschuss an Kali mit Kohlensäure, verdunstet die Lösung im Wasserbade bis zur Trockne und zieht das neue Kalisalz aus dem kohlensauren Kali mit Alkohol aus. Beim Verdunsten des Alkohols bleibt ein Syrup zurück, welcher nach weiterem Eintrocknen in feinen Blättern oder Nadeln anschiefst. Bei + 140⁰ völlig eingetrocknet, ist das Salz weifs, und es besteht, nach ihrer Analyse, aus $2\dot{K}\dddot{S} + \overset{\prime\prime}{Ae} + \dot{H}$, welches Wasseratom bei + 140⁰ nicht weggeht. Das Salz zerfliefst in der Luft, fällt nicht die Salze von Blei, Kupfer und Silber, aber es giebt mit Quecksilberchlorid einen weifsen, und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schwarzen Niederschlag. Versuche, die Säure abzuscheiden und zu studiren, sind nicht gemacht worden. Was es eigentlich mit der angegebenen Zusammensetzung für eine Bewandtniss haben mag, ist nicht leicht aus ihren Versuchen zu schliefsen. Sie analysirten das bei der Bildung der Säure abgeschiedene Bisulfuretum; es scheint also zuverlässig zu sein, dass sich dieses bildet. Die Säure enthält den Sauerstoff aus 3 At. Schwefeläthyl-schwefliger Säure. Nachdem 1 At. Aethyl-Bisulfuret davon weggenommen ist, bleiben 2 At. $\overset{\prime}{Ae} + \dddot{S}$ übrig; 3 At. von dem ersteren wären also gerade auf getheilt in 2 At. von der letzteren. Aber da die mit dem Kali verbundene Säure 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Aethyl-Bisulfuret enthält, so ist es klar, dass 1 At. Aethyl aus der Verbindung ausgetreten ist, aber man sieht nicht ein, wozu es verwendet wurde. Um die Bildung zu erklären, nehmen sie an, dass 7 At. $\overset{\prime}{Ae} + \ddot{S}$ durch die Einwirkung des Kali's verwandelt worden seien, in 3 At. Aethyl-Bisulfuret,

2 At. von der neuen Säure und 2 At. Aethyloxyd, welches auf Kosten von Wasser in Alkohol übergegangen wäre, was auch für die Anwendung aller Grundstoffe Rechenschaft giebt. Aber eine genauere Untersuchung dieser Säure und ihrer Bildung ist jedenfalls erforderlich.

Sulfäthyl-Schwefelsäure. Unter diesem Namen haben Löwig und Weidmann eine andere gepaarte Schwefelsäure beschrieben, welche erhalten wird, wenn man Aethylsulfhydrat mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschuss behandelt. Man setzt das Aethylsulfhydrat in kleinen Portionen nach einander zu der Säure, und zuletzt wird der Ueberschuss an Salpetersäure im Wasserbade davon abgedunstet. Hat man eine nicht zu starke Salpetersäure angewandt, so bildet sich kaum eine Spur von freier Schwefelsäure. Aber um sicher zu sein, dass diese nicht eingemischt sei, muss man nach dem Entfernen der Salpetersäure den Rückstand in Wasser lösen, die Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd sättigen, abgeschiedenes schwefelsaures Bleioxyd abfiltriren, das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff ausfällen, und die wieder filtrirte Flüssigkeit verdunsten. Die Säure bleibt nun in Gestalt einer dicken, öláhnlichen Flüssigkeit zurück, woraus ein Theil der Säure anschiefst, wenn man sie künstlich stark abkühlt. Diese Krystalle zerfliefsen in der Luft. Die Säure schmeckt scharf sauer, aber mit einem unangenehmen Nachgeschmack nach Knoblauch, der zugleich an Phosphorwasserstoff erinnert. Sie ist geruchlos, leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Nach den Analysen von mehreren Salzen dieser Säure, deren Richtigkeit von H. Kopp bestätigt worden ist, betrachten Löwig und Weidmann sie als zusammengesetzt aus 1 At. Schwefelsäure, verbunden mit $C^4H^{10}SO$ als Paarling. Eine gleichzeitige Verbindung von 1 At. Aethyl mit 1 At. Sauerstoff und 1 At. Schwefel hat gar zu viel gegen sich, insofern man sie nicht als $\ddot{Ae} + \overset{\prime\prime}{Ae}$ betrachten will, in welchem Falle die Säure als eine Doppelsäure angesehen werden könnte, zusammengesetzt aus $\ddot{Ae}\dddot{S} + \overset{\prime\prime}{Ae}\dddot{S}$. Aber ein Bioxyd vom Aethyl ist noch nicht bekannt, weder isolirt, noch in einer Verbindung mit anderen Körpern. Sie bemerken, dass das Kalisalz beim Erhitzen bis wenig über seinen Schmelzpunkt braun wird, stark aufschäumt und stinkende Dämpfe entwickelt. Im Rück-

stande ist dann schwefelsaures Kali und Schwefelkalium enthalten. Dieser Schwefel kann allerdings von dem Aethylsulfuret hergerührt haben; aber da das Destillations-Product einen übelen Geruch hat, so sieht es wohl aus, als könnte der Schwefel auch von der gepaarten unorganischen Säure hergekommen sein. Es fehlt nämlich zwischen der dithionigen Säure $= \ddot{S}$ und der Dithionsäure $= \overset{\cdots}{\ddot{S}}$ eine Zwischenstufe $= \overset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}$, welche vielleicht auch existiren kann und in gepaarten Verbindungen leichter hervorgebracht wird und sich erhält. Wäre dies hier der Fall, was natürlicherweise für nichts anderes genommen werden muss, als für eine unbewiesene Vermuthung, so besteht die Säure aus 1 At. $\overset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}$, gepaart mit 1 At. Aethyloxyd, $\dot{A}e\overset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}$, und sie sättigt 1 At. Basis. Dadurch geht alles zu einem gewöhnlicheren und einfacheren Verhältniss über. Wir haben also in unseren Ansichten zwischen dieser und der vorhergehenden, wonach die Säure $(\ddot{A}e + \overset{\prime\prime}{A}e) + \dddot{S}^2$ ist und 2 At. Basis sättigt, zu wählen. Die Säure ist nicht im wasserhaltigen Zustande analysirt worden, sondern nur in Verbindung mit Basen, wovon ich beim Barytsalz ein Beispiel anführen will. Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist, wenn man sie als einbasisch betrachtet, = 1164,8, und wenn man sie als zweibasisch ansieht, doppelt so grofs = 2329,6. Ihre Salze haben dann entweder die Formel $\dot{R}\dddot{S} + \dot{A}e$, oder $\dot{R}\dddot{S}\ddot{A}e + \dot{R}\dddot{S}\overset{\prime\prime}{A}e$.

Sulfäthyl-schwefelsaures Kali schiefst aus einer syrupdicken Lösung in undurchsichtigen blättrigen Krystallen an, welche in der Luft zerfliefsen, sich wenig in kaltem Alkohol auflösen, aber viel mehr in siedendem, woraus sie beim Erkalten in seideglänzenden Blättern wieder anschiefsen. Die Krystalle enthalten 2 At. Wasser, von denen das eine bei + 120° weggeht und das zweite erst, wenn das Salz schmilzt. Sowohl bei diesem, als auch bei den folgenden Salzen bezieht sich die Anzahl der Wasseratome auf die Säure als einbasisch genommen.

Das *Natronsalz* ist dem Kalisalze ähnlich, es krystallisirt und zerfliefst wie dieses, ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in siedendem, und es krystallisirt daraus. Nach dem Trocknen bei + 100° enthält es 1 At. Krystallwasser.

Das *Ammoniumoxydsalz* kann nur durch Sättigen der concentrirten Säure mit Ammoniakgas neutral erhalten werden.

Es ist zerfliefslich. Durch Auflösen und Verdunsten wird es in ein saures Salz verwandelt, welches aus einer syrupdicken Lösung anschiefst, in breiten Blättern oder in Tafeln, welche an der Luft zerfliefsen und sich leicht in Alkohol auflösen.

Das *Barytsalz* krystallisirt leicht in farblosen, durchsichtigen, geschobenen, rhombischen Tafeln, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in starkem Alkohol, und wird durch diesen aus einer concentrirten Lösung in Wasser abgeschieden, in Gestalt von krystallinischen Flocken. Die Krystalle enthalten 1 At. oder 5,04 Proc. Wasser, welches unter + 100° daraus weggeht, wobei sie undurchsichtig werden. Das Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . .	14,237	4	14,175
Wasserstoff . .	3,050	10	2,944
Schwefel . .	19,090	2	18,942
Sauerstoff . .	18,793	4	18,871
Baryt . . .	44,830	1	45,068

Atomgewicht = 2119,67 . $\dot{Ba} + C^4H^{10}S^2O^4$.

Das *Kalksalz* ist leicht löslich, krystallisirt wasserfrei in rhombischen Tafeln, verändert sich nicht in der Luft und ist leicht löslich in Alkohol.

Das *Talksalz* krystallisirt in Prismen, verliert sein Krystallwasser in gelinder Wärme und löst sich leicht in Wasser und in Alkohol.

Das *Manganoxydulsalz* ist in seiner Krystallform und Löslichkeit dem Talksalze ähnlich.

Das *Eisenoxydulsalz* bildet sich, wenn man Eisen in der Säure auflöst, unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Es ist farblos und den beiden vorhergehenden ähnlich.

Das *Zinkoxydsalz* schiefst aus einer sehr gesättigten warmen Lösung in Dendriten an, wird feucht in feuchter Luft und verwittert in trockener Luft. Es löst sich in Alkohol. Die Krystalle enthalten 8 At. Wasser, wovon 2 oder 8,75 Proc. unter + 120° weggehen. Darauf gehen 3 At. oder 14,5 Proc. bei + 180° weg, wobei das Salz noch 3 At. zurückhält.

Das *Bleioxydsalz* schiefst aus einer im Sieden gesättigten Lösung beim Erkalten in Blättern oder Tafeln an. Nach dem Trocknen bei + 120° enthält es 1 At. Wasser. Es löst sich leicht in Wasser, schwierig in Alkohol, schmilzt, ehe es an-

fängt, sich durch die Hitze zu zersetzen, und der Rückstand enthält dann viel Schwefelblei.

Das *Kupferoxydsalz* schiefst in hellblauen, durchsichtigen Krystallen, von der Form des Barytsalzes, an. Das Salz ist in Alkohol löslich und enthält 6 At. Wasser, wovon es nur 2 bei + 120° verliert.

Das *Silberoxydsalz* ist sehr leicht löslich und schiefst beim Erkalten in farblosen, breiten, blättrigen Krystallen an, welche 1 At. Krystallwasser enthalten, was im Schmelzen weggeht, wobei das Salz ein klares, farbloses Liquidum bildet. Es löst sich leicht in Alkohol.

Selenäthyl, AeSe, ist von Löwig hervorgebracht worden. Man reducirt selenigsaures Kali mit Kohle, vermischt das so erhaltene KSe mit schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali, und destillirt. Das erhaltene Selenäthyl gleicht dem Schwefeläthyl im Ansehen, Geruch und Geschmack. Es verbrennt mit dem Geruch nach Rettig und einem rothen Rauch von Selen, welches sich aus den Dämpfen absetzt. Im Uebrigen ist es wenig untersucht.

Aethyl-Selenhydrat, AeSe + HSe, ist unter Wöhler's Leitung von Siemens dargestellt worden. Es wird durch doppelte Zersetzung von Kalium-Selenhydrat und schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali erhalten, wenn man die gemengten Lösungen derselben destillirt. Dabei geht ein schweres Liquidum von gelblicher Farbe mit den Wasserdämpfen über. Dieses ist ein Gemenge von Aethyl-Selenhydrat und Selenäthyl. Es wird unter sorgfältigem Abschluss der Luft über Chlorcalcium getrocknet und dann einer fractionirten Destillation unterworfen, wobei das Selenhydrat zuerst übergeht, ehe die Temperatur auf + 100° gestiegen ist.

Es ist farblos, dünnflüssig, riecht ganz unerträglich, sinkt in Wasser unter, kann entzündet werden, und verbrennt dann mit intensiv blauer Flamme und mit theils weifsen, theils rothen Dämpfen, die ersteren von seleniger Säure und die letzteren von Selen herrührend. Dabei verbreitet es einen Rettiggeruch. Es oxydirt sich allmälig in der Luft, wobei es in ein Biselenietum übergeht. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. Gleichwie das Sulfhydrat zersetzt es die Oxyde und Salze von Metallen, wobei es Verbindungen von Selenäthyl mit Selenmetallen hervorbringt. Mit Quecksilber-

oxyd bildet es Selenäthyl-Selenquecksilber, ein gelber, leicht schmelzbarer Körper, der sich in heifsem Alkohol auflöst und daraus beim Erkalten amorph wieder niederfällt. Eine Lösung von Aethyl Selenhydrat in Alkohol fällt eine Lösung von Quecksilberchlorid in Alkohol reichlich und mit gelber Farbe. Leitet man die Dämpfe von Aethyl-Selenhydrat über glühendes Kupfer, so vereinigt sich das Kupfer mit Selen, es wird eine sehr unbedeutende Quantität von Kohle abgesetzt, während ein gasförmiger Kohlenwasserstoff weggeht.

Der Theil vom Selenäthyl, welcher übrig bleibt, nachdem das Selenhydrat übergegangen ist, ist ein Gemenge von Aethylseleniet und Aethylbiseleniet. Siemens fand sie in einem solchen Verhältnisse gemengt, dass das Ganze 63,13 Procent Selen enthielt, was zu viel ist für einfaches Seleniet und zu wenig für Biseleniet.

Telluräthyl, AeTe, ist von Wöhler entdeckt und untersucht worden. Es wird erhalten, wenn man schwefelsauren Aethyloxyd-Baryt in Wasser auflöst, diese Lösung in einer tubulirten Retorte erwärmt und mit trockenem Tellurnatrium, so wie dieses durch Glühen von Tellur oder Tellurwismuth mit einem Gemisch von Kohlenpulver und kohlensaurem Natron erhalten wird, destillirt. Die Masse schäumt sehr stark in der Retorte und das Telluräthyl geht schon im Anfange der Destillation mit dem Wasser über.

Es ist ein gelbrothes Liquidum, dem Brom ähnlich, aber heller, sinkt in Wasser unter und löst sich nur unbedeutend darin auf. Es hat einen starken, widrigen, anhaltenden, knoblauchartigen Geruch, ähnlich dem Schwefeläthyl, siedet unter + 100°, lässt sich leicht entzünden und brennt mit einer weifsen, an den Rändern bläulichen, leuchtenden Flamme von sonderbarem Ansehen; und unter Verbreitung eines dicken, weifsen Rauches von telluriger Säure. In der Luft bedeckt es sich mit einer anfangs gelblichen, nacher weifsen Haut von telluriger Säure, und es verschwindet allmälig mit Zurücklassung von dieser Säure. Sonnenlicht beschleunigt die Oxydation, so dass es raucht, aber sie geht niemals so weit, dass es sich entzündet. Es wäre interessant gewesen, diesen Versuch in trockenem Sauerstoffgas über Quecksilber anzustellen, um zu erfahren, was dabei aus dem Aethyl wird, allein die grofse Giftigkeit dieses Körpers hielt von weiteren Versuchen

ab. Von Salpetersäure wird es aufgelöst und zerstört. Beim Vermischen dieser Lösung mit Salzsäure fällt eine farblose, ölartige, noch nicht untersuchte Flüssigkeit nieder.

Nach Wöhler's Analyse besteht es aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	4	25,800
Wasserstoff .	10	5,358
Tellur. . . .	1	68,842

Atomgewicht = 1164,64 . $C^4H^{10}Te$.

Verbindungen des Aethyls mit Salzbildern. Ich habe bereits angeführt, dass das basische Aethyloxyd durch die Wasserstoffsäuren der Salzbilder auf eine solche Weise reducirt wird, dass sich der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoff des Oxyds vereinigt zu Wasser, und das Aethyl mit dem Salzbilder, wodurch ein Aether gebildet wird, welcher die charakteristischen Eigenschaften der zusammengesetzten Aetherarten im Allgemeinen hat.

Aethylchlorür, Ae Cl, Chlorwasserstoffäther, leichter Salzäther, Salzsäureäther. Es ist zuerst von Rouelle beobachtet worden, aber die grofse Flüchtigkeit dieses Aethers war die Ursache, dass die Chemiker über seine Existenz lange in Ungewissheit waren, bis dass Basse, und nachher Gehlen, Thénard und Boullay seine Bereitung und Eigenschaften näher beschrieben.

Diese Aetherart kann auf mehrerlei Weise erhalten werden; entweder man destillirt gleiche Maafstheile concentrirte Salzsäure und Alkohol, oder man sättigt Alkohol mit Salzsäuregas und destillirt, oder man vermischt 5 Thle. concentrirte Schwefelsäure mit 5 Thln. Alkohol und 12 Thln. wasserfreiem, fein geriebenem Kochsalz und destillirt, oder endlich man destillirt die wasserfreien Chloride von Zinn, Wismuth, Antimon, Arsenik oder selbst von Eisen oder Zink mit Alkohol. Das Wesentlichste bei Bereitung dieser Aetherart besteht in der Abkühlung des Destillats, denn der erhaltene Aether ist bei der Sommertemperatur der Luft gasförmig. Die Destillationsproducte werden aus der Retorte durch eine gebogene Röhre in eine tubulirte, zur Hälfte mit Wasser von + 20 bis 25° Temperatur gefüllte Flasche, und aus dieser weiter durch eine gebogene Röhre in eine schmale cylindrische Flasche geleitet, die mit einem Gemenge von Kochsalz und Schnee

oder Eis ganz umgeben sein kann, und die an der Einmündung der Zuleitungsröhre nicht völlig dicht durch einen Kork verschlossen ist. Das Aethylchlorür geht mit Alkohol und freier Säure in die mittlere Flasche über, wo die beiden letzteren vom Wasser zurückgehalten werden, während der Aether in Gasgestalt durch das Wasser geht und sich erst in der abgekühlten Flasche condensirt. Im Sommer kann man denselben, wenn man will, in Gasform in Glocken über Wasser auffangen. Der condensirte Aether wird in einer starken, mit einem gut eingeschliffenen und fest überbundenen Stöpsel versehenen Flasche aufbewahrt, die man jedesmal bis zu 0° mit Eis abkühlt, so oft sie geöffnet werden soll.

Das Aethylchlorür ist eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, und hat einen starken, nicht unangenehmen, etwas süfslichen, zugleich knoblauchartigen Geschmack, riecht ätherartig, stark, durchdringend und etwas knoblauchartig. Sein specif. Gewicht ist, nach Thénard, bei + 5° = 0,774. Gehlen giebt dasselbe, je nach der Bereitungsart, von 0,805 bis 0,845 an. Nach Pierre ist es 0,92133 bei 0°. Sein Siedepunkt ist + 11° unter 0m,758 Druck. Bei — 32° ist es noch vollkommen leicht flüssig.

Aus einer feinen Oeffnung strömen gelassen und angezündet, brennt es mit smaragdgrüner Flamme, ohne Rufs und mit starkem Geruch nach Salzsäure. In gröfserer Masse giebt es eine gelbgrüne, rufsende Flamme. Wasser verschluckt, nach Thénard, sein gleiches Volum von diesem Aether in Gasform, oder löst, nach Gehlen, $\frac{1}{50}$ seines Gewichts davon auf. Die Auflösung hat einen starken und süfslichen Aethergeschmack, und reagirt weder mit Lackmus noch Silberauflösung auf Salzsäure. Von Alkohol wird dieser Aether in allen Verhältnissen aufgelöst, und auch diese Auflösung fällt nicht sogleich die Silbersalze. Das Aethylchlorür vereinigt sich mit Aether, Fetten und flüchtigen Oelen, und löst Schwefel und Phosphor auf. Es besteht, nach mehreren damit angestellten und übereinstimmenden Analysen, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	4	37,273
Wasserstoff. .	10	7,740
Chlor	2	54,987

Atomgewicht = 806,10 . $C^4H^{10}Cl^2$. Sein specifisches Ge-

wicht in Gasform ist nach Versuchen 2,219. Wenn sich 2 Vol. Chlorgas und 2 Vol. Aethylgas ohne Condensation zu 4 Vol. verbunden haben, so ist das specifische Gewicht nach der Rechnung 2,228. Ich erwähnte beim Aethylgas, dass 1 At. Aethyl entweder 1 oder 2 Vol. in Gasform ausmachen könne. Das specifische Gewicht des Aethylchlorürs zeigt, dass es von 2 Vol. ausgemacht werden muss, weil sonst im entgegengesetzten Falle bei der Vereinigung eine Verdoppelung der Volumina stattgefunden haben würde, wozu wir bei unserer Erfahrung über gasförmige Verbindungen nichts Entsprechendes haben.

Wird das Aethylchlorürgas in wasserfreies Zinnchlorid geleitet, so wird ersteres absorbirt und das Chlorid erstarrt dadurch zuletzt zu einer aufgequollenen festen Salzmasse, woraus Wasser das Chlorür wieder abscheidet, welches, wenn die Temperatur über $+ 11^0$ steigt, mit Brausen gasförmig weggeht.

Verwandlungen des Aethylchlorürs. 1) In *höherer Temperatur.* Durch eine dunkelglühende Porzellanröhre geleitet, wird es, nach Thénard, in Chlorwasserstoff und ölbildendes Gas zersetzt, die zu gleichen Maafstheilen erhalten werden. Ist die Röhre weifsglühend, so wird zugleich das ölbildende Gas zersetzt, es setzt sich in der Röhre Kohle ab, und man erhält viel Kohlenwasserstoffgas im Minimum.

2) Durch *Chlor.* Diese Verwandlung durch Chlor soll unter der der übrigen Aetherarten angeführt werden. Hier will ich nur bemerken, dass, wenn man das Aethylchlorür in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche tropft und diese dann sogleich in den Sonnenschein bringt, eine Explosion stattfindet, gleichwie von einem Gemisch von Chlorgas und Wasserstoffgas.

3) Durch *Säuren. Schwefelsäure* absorbirt das Aethylchlorürgas unverändert, aber in der Wärme zersetzen sie sich einander mit Entwickelung von schwefligsaurem Gas und von Elaylgas. *Salpetersäure* absorbirt das Aethylchlorürgas und bildet damit salpetrigsaures Aethyloxyd, Salzsäure und freies Chlor.

4) Durch *kaustisches Alkali* wird es in Wasser schwierig, aber in Alkohol rasch zersetzt. Chlorkalium fällt nieder und Wasser scheidet Aetherol aus dem Alkohol ab. Wenn sich das Chloräquivalent mit 1 At. Kalium vereinigt, so wird 1 At.

Sauerstoff frei, und dieses vereinigt sich mit 1 Aequivalent Wasserstoff aus dem Aethyl zu Wasser, so dass C^4H^8 von C^4H^{10} übrig bleibt. *Kaustisches Ammoniak* bewirkt dieselbe Verwandlung: Das Ammoniak verwandelt sich auf Kosten des Aethyls in Ammonium, worauf 1 At. Salmiak und 1 At. Aetherol gebildet werden.

Wird Aethylchlorürgas durch ein glühendes Rohr geleitet, welches ein Gemenge von festem Kalihydrat und ungelöschtem Kalk enthält, so erhält man Chlorkalium, wenig Wasser und ganz reines Elaylgas (C^2H^4), welches weggeht. Leitet man ein Gemenge von Ammoniakgas und Aethylchlorürgas durch ein glühendes Rohr, so condensirt sich Salmiak an dem kälteren Theile des Rohres, während Elaylgas weggeht.

Aethylbromür, AeBr, Bromwasserstoffäther. Diese Aetherart ist von Serullas entdeckt worden, welcher sie auf folgende Art darstellte: In eine tubulirte Retorte werden 40 Thle. Alkohol von 0,84 specif. Gewicht nebst 1 Thl. Phosphor gebracht und hierzu 7 bis 8 Thle. Brom getropft. Phosphor und Brom vereinigen sich sogleich unter Erwärmung, und es bilden sich bald phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure, welche letztere bei der Destillation des Gemisches Aether bildet und mit Alkohol in die abgekühlte Vorlage übergeht. Vermittelst Wasser wird der Aether aus dem Alkohol abgeschieden und mit einer schwachen alkalischen Auflösung von freier Säure befreit. Er ist farblos, hat einen durchdringenden ätherartigen Geruch und Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist nach Pierre 1,4329 bei 0°. Sein Siedepunkt + 40°,7 bei 0m,757 Druck. Bei seiner Destillation ist es der Fall, dass es nicht eher als bei + 50° anfängt zu sieden und selbst noch etwas darüber. Aber sobald es dann aufgekocht hat, fällt das Thermometer darin auf + 40°,7 und es erhält sich dann darauf beim fortgesetzten Sieden unverändert. Bei — 32° ist es noch leichtflüssig. Es wird am besten unter Wasser aufbewahrt. Mit Alkohol und Aether lässt es sich nach allen Verhältnissen vermischen. Nach übereinstimmenden Analysen besteht es aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	4	22,05
Wasserstoff . . .	10	4,58
Brom	2	73,37

Atomgewicht = 1362,50. $C^4H^{10}Br^2$. Das specifische Gewicht in Gasform ist, nach Marchand's Versuchen, 3,754. Zwei Volumen Bromgas und 2 Vol. Aethylgas, verbunden ohne Condensation zu 4 Vol., geben ein specifisches Gewicht von 3,7655.

Seine Verwandlungen sind denen des Aethylchlorids analog.

Aethyljodür, AeI, Jodwasserstoffäther, ist von Gay-Lussac entdeckt worden. Man erhält ihn, entweder durch Destillation eines Gemisches von flüssiger Jodwasserstoffsäure von 1,7 mit Alkohol, oder dadurch, dass man in einer Retorte 2½ Thle. Jodphosphor mit 1 Thl. Alkohol von 0,845 übergiefst und bei gelinder Wärme destillirt. Man kann noch etwas Jod zusetzen, wenn der Jodphosphor nicht damit gesättigt war. Auf den Rückstand in der Retorte kann man eine neue Portion Alkohol giefsen, wodurch bei einer zweiten Destillation noch mehr Aether erhalten wird. Das Destillat wird zur Abscheidung des Aethers mit Wasser vermischt. Die Bereitung dieser Aetherart kann jedoch durch eine sehr einfache Manipulation viel leichter gemacht werden. Man löst Jod in Alkohol von 0,85 specif. Gewicht auf, legt Phosphor hinein und hält die Flüssigkeit kalt. Sobald sie farblos geworden ist, wird der Phosphor herausgezogen, mehr Jod hinzugesetzt, der Phosphor wieder hineingelegt und darin liegen gelassen, bis die Farbe wieder verschwunden ist. In dieser Art wird zu operiren fortgefahren, bis man so viel Aether hat, als man zu bereiten beabsichtigt. Die Flüssigkeit wird dann destillirt und aus dem Destillate das Aethyljodür durch Wasser abgeschieden. Diese Operation geschieht leicht, man hat nur darauf zu achten, dass sich die Masse nicht erhitzt. E. Kopp giebt an, dass man auf diese Weise alles angewandte Jod mit Aethyl verbunden bekomme. In dem abdestillirten Rückstande, welcher Phosphorsäure, zweifach-phosphorsaures Aethyloxyd und ein wenig Jodwasserstoffsäure enthält, befindet sich ein rothes Pulver, welches Kopp als Phosphor in seiner rothen Modification betrachtet, weil er fand, dass es bei seiner trockenen Destillation, aufser ein wenig Phosphorwasserstoff, welcher mit dem Phosphor überging, einen Rückstand von Phosphorsäure gab, welcher jedoch nicht 7 Procent überstieg, der aber doch ausweist, dass er mit ⅓ Procent Phosphor gemengt gewesen ist.

Marchand bereitet das Aethyljodür auf zweierlei Weise: 1) Man bringt in eine Quartierflasche 200 bis 300 Gran wasserfreien Alkohol und 50 Gran Jod, welches nicht einmal darin aufgelöst zu sein braucht. Dann hängt man ein an einem Platindraht befestigtes Stück Phosphor hinein, indem man das andere Ende des Drahtes in dem Korke angebracht hat, mit der Vorsicht, dass der Phosphor in die Lösung reicht, ohne von dem aufgelösten Jod berührt zu werden, indem sich sonst die Masse erhitzen und ein rothbraunes Phosphorjodür gebildet werden würde. Der Kork wird luftdicht eingesetzt. Während sich der Phosphor dann allmälig auflöst, werden Jodate gebildet. Wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist, wird der Phosphor herausgezogen, neues Jod zugesetzt und der Phosphor mit dem Kork wieder hineingesenkt. Man sieht, es ist dieses Kopp's Methode, aber etwas bequemer eingerichtet. Dadurch, dass man das Liquidum mit dem Jod von Zeit zu Zeit vorsichtig umschüttelt, wird die Auflösung und dadurch die Operation beschleunigt. 2) In gröfserer Menge und in kürzerer Zeit erhält man diese Aetherart, wenn man eine Flasche bis $^5/_6$ mit Alkohol füllt, in welchem auf 100 Thle. desselben 2 Thle. Jod aufgelöst worden sind. Dann werden auf 100 Thle. Alkohol 20 Thle. Phosphor hineingelegt und die Flasche verschlossen. Wenn dann die Flüssigkeit farblos geworden ist, so giefst man so viel davon heraus, als zur Lösung von 2 Thln. erforderlich ist, und giefst diese Lösung wieder in eine Flasche zurück. Dieses wird mehrere Male wiederholt, und im Laufe von drei Tagen hat man auf diese Weise 66 Thle. Jod auf 100 Thle. Alkohol verbraucht. Die Flüssigkeit wird zuletzt ölartig und löst dann den Phosphor in solcher Menge auf, dass sie in der Luft raucht, was leicht vermieden wird, wenn man bei der Destillation ein wenig in Alkohol aufgelöstes Jod hinzusetzt, bis die Farbe davon nicht mehr verschwindet. Der zurückbleibende Phosphor ist, wie Kopp angegeben hat, mit rothem Phosphor bedeckt; aber er bildet sich nicht eher, als bis die Flüssigkeit anfängt, sehr concentrirt zu werden. Werden $^4/_5$ von der Flüssigkeit abdestillirt, so ist damit alles Aethyljodür übergegangen. Die zurückbleibende Flüssigkeit ist sehr sauer und enthält, aufser den oben angeführten Säuren, auch eine jodhaltige organische Säure, welche jedoch bald nachher zerstört wird, selbst in ihren Salzen.

Hat man bei der Abscheidung des Phosphors vor der Destillation das Jod im Ueberschuss zugesetzt, so enthält der durch Wasser abgeschiedene Aether freies Jod, welches durch Schütteln mit Quecksilber leicht daraus weggenommen wird.

Das Aethyljodür ist ein farbloses Liquidum und hat einen durchdringenden ätherartigen Geruch. Bei + 22°,3 ist sein specif. Gewicht 1,9206. Nach Pierre hat es 1,97546 specifisches Gewicht bei 0°, und sein Siedepunkt ist + 70° bei 0m,7517 Druck. Es lässt sich nicht entzünden, ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Es besteht nach der Rechnung aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	4	15,418
Wasserstoff	10	3,202
Jod	2	81,380

Atomgewicht = 1948,87 . $C^4 H^{10} J^2$. Sein Gas hat, nach Gay-Lussac, 5,409 specif. Gewicht. 2 Vol. Jodgas und 2 Vol. Aethylgas, ohne Condensation verbunden zu 2 Vol., geben nach der Rechnung 5,3863.

Verwandlungen des Aethyljodürs. Wird es in Dampfform durch ein glühendes Rohr geleitet, so zersetzt es sich in Elayljodür, Elaylgas und in Wasserstoffgas, wie ich bei der Beschreibung des Elayljodürs zeigen werde. In der Luft wird es röthlich, aber nicht braun; Waschen mit alkalischem Wasser nimmt die Farbe weg, was auch durch Schütteln mit Quecksilber geschieht. Kalium kann bei gewöhnlicher Lufttemperatur darin aufbewahrt werden, aber es entzündet sich, wenn man es in seinem Gas erhitzt. Concentrirte Schwefelsäure wird dadurch zersetzt. Alkali, Salpetersäure und Chlor wirken wenig darauf ein.

Aethylfluorür, AeF, wird, nach Reinsch, erhalten, wenn man in einem Gefäfse von Platin kieselfreien Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure destillirt und die Fluorwasserstoffsäure in abgekühltem wasserfreien Alkohol auffängt. Von diesem Alkohol wird dann in einem Gefäfs von Platin oder Blei ¼ abdestillirt und das Destillat in einem Gefäfse von denselben Metallen aufgefangen. Wasser fällt dann das Aethylfluorür aus. Es ist eine leichtflüssige, sehr flüchtige Flüssigkeit, deren Geruch etwas von der Cochlearia hat. Es verbrennt mit blauer Flamme und mit Entwickelung von Fluorwasserstoffsäure. Es

darf nicht in einer Flasche von Glas aufbewahrt werden, weil sich diese sogleich mit Kieselfluorkalium überziehen würde. Reinsch giebt an, dass dabei Alkohol gebildet werde, was aber nicht möglich ist, selbst wenn der Aether wasserhaltig wäre, wofern nicht der Sauerstoff der Kieselsäure und des Kali's gasförmig abgeschieden wird. Also muss Aetherol oder Elayl gebildet werden. Es besteht nach der Rechnung aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	4	50,221
Wasserstoff	10	10,430
Fluor . .	2	39,349

Atomgewicht = 598,32 . $C^4 H^{10} F^2$.

Aethylcyanür, Ae Cy, Cyanwasserstoffäther, von Pelouze entdeckt. Es wird durch doppelte Zersetzung hervorgebracht, wenn gleiche Atomgewichte von wasserfreiem Cyankalium und schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali gemischt und in einem Destillations-Gefäfs erhitzt werden. Die Zersetzung erfolgt erst bei einer ziemlich hohen Temperatur. Das Aethyloxyd wird durch das Kalium reducirt und verwandelt dieses in Kali, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet, während sich auf der anderen Seite Aethyl und Cyan vereinigen und überdestilliren. Man bekommt ein farbloses Liquidum von knoblauchartigem Geruch. Specif. Gewicht = 0,787 bei + 15°. Siedepunkt bei + 82° und 0m,787 Druck. Es ist leicht entzündlich, wenig löslich in Wasser, in Alkohol und Aether aber nach allen Verhältnissen löslich, und diese Lösungen werden durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt. Auf Thiere wirkt es giftig. Es besteht aus:

	Atome.	Procente:		
Kohlenstoff . .	6	65,495	Aethyl . . .	52,73
Wasserstoff . .	10	9,067	Cyan	47,27
Stickstoff . .	2	25,438		

Atomgewicht = 688,18 . $C^4 H^{10} + C^2 N^2$. Sein specif. Gew. in Gasform ist, nach Pelouze's Versuchen, 1,928. 2 Vol. Cyangas, verbunden mit 2 Vol. Aethylgas ohne Condensation zu 4 Vol., geben 1,90164 specif. Gewicht nach der Rechnung.

Aethylrhodanür, Ae Rh, (Sulfocyanäther, Aethylsulfocyanür) wird, nach Cahours, erhalten, wenn concentrirte Lösungen von schwefelsaurem Aethyloxyd-Kalk und Rhodankalium zusammen destillirt werden, wobei das Aethyl-Rhodanür mit dem

Wasser übergeht, in Gestalt einer gelblichen Flüssigkeit, die mit Wasser gewaschen über Chlorcalcium getrocknet und dann für sich rectificirt wird.

Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit, riecht knoblauchähnlich, hat 1,020 specifisches Gewicht bei + 16° und + 146° Siedepunkt. Es löst sich nicht in Wasser auf, aber leicht in Alkohol und in Aether. Von mittelstarker Salpetersäure wird es beim Erwärmen leicht aufgelöst und beim Erkalten scheidet es sich underändert wieder ab.

Es besteht, nach Cahours' Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	6	41,363		
Wasserstoff . .	10	5,726	Aethyl	33,301
Stickstoff . .	2	16,066	Rhodan . .	66,699
Schwefel . .	2	36,845		

Atomgewicht = 1089,68 . $C^4H^{10} + C^2N^2S^2$. Cahours fand das specif. Gewicht in Gasform = 3,018. Wenn 1 Aequivalent Rhodan 2 Vol. ausmacht und sich diese mit 2 Vol. Aethyl ohne Condensation zu 4 Vol. verbunden haben, so ist das berechnete specif. Gewicht = 3,0113.

Das Aethylrhodanür kann mit Kalihydrat in Wasser gekocht werden, ohne dass es sich dadurch zersetzt. Aber in Alkohol gehen beim Kochen Ammoniak und Aethyl-Sulfhydrat über. Die Flüssigkeit in der Retorte enthält dann kohlensaures Kali, aber nicht Rhodankalium. Das Aethyl hat also nicht das Rhodan gegen Sauerstoff mit dem Kali ausgewechselt, sondern das Rhodan ist auf Kosten von Wasser zersetzt worden in Kohlensäure und in Ammoniak. Dagegen wird das Rhodanür beim Erwärmen mit $\acute{K}$ direct in Schwefeläthyl und in Rodankalium verwandelt.

Verwandlung der Aetherarten durch Salzbilder.

Sowohl der einfache Aether als auch die zusammengesetzten Aetherarten wechseln Wasserstoff gegen eine gewöhnlich gleiche Anzahl von Atomen der Salzbilder aus, und bringen neue Verbindungen von besonderer Merkwürdigkeit hervor. Die Versuche hierüber sind meistens mit Chlor angestellt worden, weil dessen Anwendung am wenigsten kostbar ist. Diese Auswechselungen theilen sich, wie bereits Thl. IV, S. 62 angeführt

wurde, in zwei Perioden, von denen die eine im Tageslichte stattfindet, wobei der Austausch immer stehen bleibt, wenn eine gewisse Anzahl von Wasserstoff-Aequivalenten ausgetauscht worden sind, worauf er nicht weiter geht. Die zweite Periode geschieht, wenn die Verwandlung dann im unmittelbaren Sonnenlichte fortgesetzt wird, wobei sie dann nicht eher endigt, als bis aller Wasserstoff gegen Chlor ausgetauscht und eine Verbindung von Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff übrig geblieben ist. Aber dabei ist es zuweilen der Fall, dass der Kohlenstoff theils Kohlensäure und theils Kohlen-Aci-Chlorid bildet, die mit der neu gebildeten Salzsäure weggehen, so dass eine Verbindung von Kohlenstoff und Chlor übrig bleibt.

Diese Verwandlungen sind eine Zeitlang die hauptsächlichste Stütze für die metaleptischen Ansichten gewesen. Nach diesen Ansichten stellt man sich vor, dass, wenn der Raum des Wasserstoffs von einer gleichen Anzahl von Chloratomen eingenommen werde, das Chlor darin dieselbe Rolle spiele, wie der Wasserstoff, und dass also eine andere Aetherart entstehe, welche dann den Namen der verwandelten bekam, mit Hinzufügung des französischen monochloré, bichloré, trichloré u. s. w. Diese Erklärung führte die grofse Bequemlichkeit mit sich, dass man dabei keine weitere Nachforschung nach der rationellen Zusammensetzung des neuen Products anzuwenden brauchte. Sie war schon im Voraus bestimmt, und das Product bestand aus einem Aethyloxyd, zusammengesetzt aus $C^4Cl^{10}O$ und einer Säure, worin der Wasserstoff einem gewissen Theil nach oder vollständig gegen Chlor ausgewechselt worden war. Aber während der Fortsetzung dieser, für die Theorie der Wissenschaft so wichtigen Untersuchungen, und besonders durch das Studium des Verhaltens der neuen sogenannten Aetherarten zu chemischen Reagentien zeigte sich allmälig eine so wesentliche Verschiedenheit in der inneren Natur der Verwandlungs-Producte von der der eigentlichen Aethyloxydverbindungen, dass sich einige von den eifrigen Anhängern der Metalepsie veranlasst sahen, die Idee der Analogie derselben mit der der Aethyloxydverbindungen zu verwerfen und zu erklären, dass, wenn auch die Namen Ethers chlorés von ihnen beibehalten würden, so sei dies doch nur im Sinn einer bekannten empirischen Benennung.

Unter der Anzahl von Chemikern, welche sich mit diesen Substitutions-Versuchen beschäftigt haben, zeichnet sich vor

anderen Malaguti aus, sowohl durch die grofse Anzahl von Untersuchungen, als auch durch seine Zuverlässigkeit, und er hat dabei das Verdienst, unter den Anhängern der Metalepsie zuerst eingesehen und offen ausgesprochen zu haben, dass die Substitutions-Producte keine Aetherarten sind. Regnault und Cahours haben ebenfalls zahlreiche und genaue Untersuchungen über diesen Gegenstand ausgeführt, und kaum giebt es unter den Chemikern der Gegenwart einen, welcher nicht diese Verwandlungen zum Gegenstande seiner Erfahrung gemacht hätte. Viele von den Resultaten dieser Substitutions-Untersuchungen habe ich schon nach der Deutung, welche ihnen gleich nach meiner ersten Ansicht gegeben werden musste, im ersten Theile dieses Lehrbuchs unter den Acichloriden des Kohlenstoffs und der Radicale der Oxalsäure, Formylsäure und Acetylsäure angeführt. Aber in den vier seitdem verflossenen Jahren sind noch viele bekannt geworden, welche ebenfalls dort ihren richtigen Platz gefunden haben würden, die ich aber nun hier als Verwandlungs-Producte der Aetherarten nachtragen will.

Wenn in einer Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aller Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt wird, so bleibt eine Verbindung von Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff übrig. Dann entsteht die Frage: wie muss diese nach den Principien betrachtet werden, welche in der Wissenschaft für Verbindungen im Allgemeinen gelten.

Diejenigen, welche den metaleptischen Ansichten folgen, nehmen Typen an (Thl. IV, S. 42), und bekümmern sich nicht um eine solche Betrachtung. Die neue Verbindung ist für sie derselbe Typ, wie der verwandelte, worin ein Grundstoff gegen einen anderen ausgewechselt worden ist, der darin dieselbe Rolle spielt. Sie haben also kein Nachdenken darüber nöthig. Sie verwerfen die elektrochemischen Ansichten ganz, sowie die aus diesen unmittelbar folgenden dualistischen Gründe, nach welchen zusammengesetzte Körper als in zwei, und diese wiederum jeder für sich in zwei u. s. w. theilbar angesehen werden müssen, von denen der eine der elektropositive und der andere der elektronegative Bestandtheil ist, bis man zuletzt auf die Grundstoffe selbst kommt. Diese Theilungsart, welche in der unorganischen Verbindung so leicht darzulegen ist, hat nicht dieselbe leichte Ausführbarkeit bei organischen Ver-

bindungen, aus leicht einzusehenden Gründen, und wird daher in den metaleptischen Ansichten verworfen, wo sie durch Typen ersetzt wird, welche nach individuellen Ansichten und Phantasien aufgestellt und ohne Grenzen vervielfacht werden können.

Wenn man aber nach den Grundsätzen, welche ich (Thl. IV, S. 33) geltend zu machen gesucht habe, eine solche Verbindung von Kohlenstoff mit Chlor und Sauerstoff in Betrachtung zieht, so muss sie nach dualistischen Grundsätzen geprüft werden. Sie ist aufserdem nun keine Verbindung von organischer Art mehr, sondern sie ist ganz und gar in die unorganische übergegangen, und welchen Grundsätzen man im Uebrigen auch huldigen mag, so muss sie doch als eine solche betrachtet und beurtheilt werden.

Verbindungsarten von dieser Beschaffenheit kommen in der unorganischen Natur in grofser Anzahl vor. Die basischen Chloride, die Acichloride der einfachen Körper sind Verbindungen von derselben Art, zwischen einem Metall, Chlor und Sauerstoff. $\mathrm{Pb}\overline{\mathrm{Cl}} + \dot{\mathrm{Pb}}$, $\mathrm{Pb}\overline{\mathrm{Cl}} + 2\dot{\mathrm{Pb}}$, $\mathrm{Pb}\overline{\mathrm{Cl}} + 3\dot{\mathrm{Pb}}$, $\overline{\mathrm{Fe}}\,\overline{\mathrm{Cl}}^3 + \dddot{\overline{\mathrm{Fe}}}$, $2\dddot{\mathrm{Cr}} + \mathrm{Cr}\,\overline{\mathrm{Cl}}^3$ sind Verbindungsarten, über welche die Ansichten nicht getheilt sein können. Dasselbe muss auch auf Verbindungen von Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff angewandt werden, und sie müssen Verbindungen von Chloriden des Kohlenstoffs mit Oxyden des Kohlenstoffs sein. Aber da wir wissen, dass der Kohlenstoff in zwei verschiedenen Zuständen vorkommt: als Radical der Kohlensäure, Radicale carbonicum, und als Radical der Oxalsäure, Radicale oxalicum, Oxalyl, so veranlassen diese beiden ungleichen Zustände auch die Bildung von Oxy- und Aci-Chloriden von wesentlich verschiedener Beschaffenheit, in den meisten Fällen unterscheidbar durch die Producte, welche sie bei ihrer Verwandlung durch den Einfluss von Alkalien hervorbringen.

Wenn bei diesen Verwandlungen nicht unmittelbares Sonnenlicht angewandt wird, so wird nicht der ganze Wasserstoffgehalt ausgewechselt; Chlor und Sauerstoff sind also hier mit einem zusammengesetzten Radical verbunden, häufig mit dem der in den Aetherarten befindlichen Säure, aber zuweilen ist es auch der Fall, dass das Product eine Verbindung der Oxychloride von zwei Radicalen wird, meistens von dem Acetyl, Formyl und dem Oxalradicale, zuweilen auch von dem Aci-

chlorid des Kohlenstoffs. Zuweilen bildet 1 At. von der Aetherart 1 At. Product, aber nicht selten sind 2 At. dazu erforderlich, und das Gewöhnlichere ist, dass 3 At. von der Aetherart die Bildung von 1 At. Acichlorid veranlassen. Dieser Umstand ist höchst wichtig zu beachten, weil, indem man bisher in den metaleptischen Verhandlungen als gegeben annehmen musste, dass die Atomen-Anzahl der Grundstoffe in dem Atom des Verwandlungsproductes dieselbe sein müsse, wie in dem Atom der zerstörten Aetherart, es hierdurch für die Anhänger der Metalepsie unmöglich geworden war, die rationelle Art der Zusammensetzung einzusehen.

Die Anzahl dieser Oxychlorüre und Acichloride von Kohlenstoff und den Radicalen der Oxalsäure, Formylsäure und Acetylsäure kann nicht unbegrenzt sein, aber sie ist viel gröfser, als man, nach ähnlichen auf rein unorganischem Wege hervorgebrachten Verbindungen, zu vermuthen Veranlassung hatte. Es ist aufserdem nicht immer leicht, auch nicht in allen Fällen schon möglich, mit völliger Sicherheit zu erforschen, wo mehr als ein Radical vorkommt, mit welchem von ihnen der Sauerstoff oder das Chlor vereinigt ist, oder ob die Säure von einem Radical mit dem Chlorid von einem anderen verbunden ist, oder ob die Verbindung, wie es wohl in vielen Fällen am wahrscheinlichsten ist, aus Acichloriden beider Radicale besteht.

Die Mittel, welche wir haben, um uns einen Begriff von der rationellen Zusammensetzung der Oxy- und Aci-Chloride zu machen, bestehen in folgenden: 1) in dem Verhalten zu *kaustischen Alkalien*, theils in Wasser und theils in Alkohol. Die Säuren vereinigen sich mit dem Alkali und die Chloride wechseln das Chlor gegen den Sauerstoff des Alkali's aus, und durch diese Auswechselung entsteht dann eine Säure, welche sich mit dem Alkali vereinigt. Zuweilen wird ein solches Chlorid abgeschieden und ausgefällt, besonders bei der Zersetzung in Wasser. 2) In dem Verhalten zu *Ammoniak*, wodurch theils Amide und theils Ammoniumsalze entstehen. 3) In dem Verhalten gegen *Alkohol*, wodurch Salzsäure und Aethylchlorür gebildet werden, und aufserdem Aetherarten von der oder den Säuren, welche darin enthalten sind oder die durch Auswechselung von Chlor gegen Sauerstoff entstehen. Diese verschiedenen Verwandlungsmethoden führen gewöhnlich zu einerlei Resultat, aber zuweilen geschieht es, dass die Zer-

setzung in Alkohol auf eine andere Zusammenpaarung der Grundstoffe hindeutet, als wie die Verwandlung mit Kalihydrat. Wenn dann eine Unsicherheit in Betreff der Frage entsteht, welche die richtige ist, und worüber man auf keine andere Weise entscheiden kann, so ist es immer am besten, die Frage vorläufig unentschieden zu lassen, bis früher oder später ein Factum gefunden wird, wodurch sie klar wird. 4) In der trockenen Destillation oder der Hindurchleitung der Dämpfe durch ein glühendes Rohr, wobei sich häufig die Verbindungsart dadurch offenbart, dass die mit einander verbundenen Körper wegen ihrer ungleichen Flüchtigkeit sich trennen und dann nicht wieder mit einander vereinigen.

In einigen Fällen beschränkt sich die Einwirkung des Chlors oder Broms auf eine zusammengesetzte Aetherart auf die Hervorbringung einer chlorhaltigen Säure, ohne dass sie auf das Aethyloxyd einwirken, welches dann mit der so veränderten Säure verbunden bleibt. Dieser Fall gehört eigentlich nicht zu denen, welche ich hier abzuhandeln beabsichtige, und daher sind auch alle, bis jetzt bekannten, so gebildeten chlorhaltigen Aetherarten schon im Vorhergehenden angeführt worden.

Aether mit Chlor. a) Im *Tageslichte*. Wasserfreier Aether absorbirt Chlorgas mit einer solchen Heftigkeit, dass die Masse dadurch leicht übertrieben erhitzt wird, weshalb es am besten ist, das Gefäſs im Anfange mit einem mit Eis gemengten Wasser zu umgeben. Wenn er dann schon eine gewisse Portion Chlor absorbirt hat, so muss er gelinde erwärmt werden, wenn die Operation nicht gar zu langsam vor sich gehen soll, und zuletzt muss die Temperatur auf $+ 90^0$ erhöht werden. Das Product enthält viel Salzsäure aufgelöst, die man austreiben kann, wenn man es in einem offenen Gefäſse bis zu $+ 130^0$ bis $+ 140^0$ erwärmt hält. Dann bleibt zurück, was die französischen Chemiker *Ether chloré* nennen und dem sie die Formel $C^4H^6Cl^4O$ geben; es ist das Thl. IV, S. 714 beschriebene Acetyl-Aci-Bichlorid.

b) *Im directen Sonnenlichte*. Der Versuch wird, nach Malaguti, am besten in einer niedrigen Temperatur angestellt, aber bei klarem Wetter in freier Luft im klarsten Sonnenschein, den man unmittelbar auf den Aether fallen lässt. Man kann dazu auch ein schon vorher bereitetes Acetyl-Aci-Bichlorid anwenden.

Wenn dann kein Wasserstoff mehr durch Chlor auszuwechseln übrig ist, so hat sich ein Körper gebildet, welchen Regnault *Ether perchloré* nannte, und welcher Oxal-Aci-Quinquechlorid ist, bereits beschrieben im Thl. I, S. 634. Während der Bereitung können sich nicht alle diese 5 Atome Oxalchlorid, ЄЄl^3, in Verbindung erhalten, sondern sie werden abgeschieden, ehe noch die ganze Quantität von dem Acetyl-Aci-Bichlorid seinen Wasserstoff ausgewechselt hat, und wenn man Sonnenlicht und Chlor zu lange auf das Oxal-Aci-Quinquechlorid einwirken lässt, so wird auch die wasserfreie Oxalsäure durch das Chlor darin zerstört auf die Weise, dass aus $2\ddot{\text{Є}}$ dann CЄl^2 und $3\ddot{C}$ entstehen, so dass das Oxalchlorid allein übrig bleibt. Malaguti räth daher an, die Operation zu unterbrechen, wenn sich freies Oxalchlorid zu zeigen anfängt.

Oxal-Aci-Quinquechlorid, $\ddot{\text{Є}} + 5\,\text{ЄЄl}^3$, dürfte wohl eigentlich als eine Verbindung von 1 At. Trichloroxalsäure und 4 At. Oxalchlorid $= (\ddot{\text{Є}} + \text{ЄЄl}^3) + 4\,\text{ЄЄl}^3$ zu betrachten sein. Den im Thl. I, S. 634 angeführten, aus Regnault's Versuchen hergeleiteten Angaben hat Malaguti nachher noch einige andere hinzugefügt, welche hier erwähnt zu werden verdienen. Es hat bei $+ 14^0{,}5$ ein specif. Gewicht von 1,900, schmilzt bei $+ 60^0$ und wird unter Sieden bei $+ 300^0$ zersetzt. Es krystallisirt in regelmäfsigen Octaëdern. Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure haben fast keine Wirkung darauf. Beim Erhitzen mit Kalium explodirt es bei $+ 240^0$ gewaltsam. Kali wirkt sowohl in Wasser, als auch in Alkohol fast nicht darauf ein. Ammoniak verhält sich eben so.

Verwandlungsproducte davon. A. *durch Erhitzen.* Bei $+ 300^0$ kommt es in's Sieden und zersetzt sich dann, nach Malaguti, auf die Weise, dass 1 At. Oxal-Aci-Bichlorid, 43,25 Proc. vom Gewicht betragend, überdestillirt, mit Zurücklassung von 3 At. oder 56,75 Proc. Oxalchlorid. Die Theilung geschieht jedoch nicht bei der ersten Destillation so gerade auf, dass nicht ein wenig von den Dämpfen des letzteren denen des ersteren folgte. Das Destillat muss daher in einem Oelbade rectificirt werden, worin man dem Oel eine Temperatur von $+ 120^0$ giebt. Die Reinheit des Destillats prüft man auf die Weise, dass man ein wenig davon in Wasser legt, worin es sich dann allmälig vollkommen auflöst, während noch darin vorhandenes freies Oxalchlorid ungelöst zurückbleibt.

Oxal-Aci-Bichlorid, $\ddot{C} + 2\,CCl^3$ (Chloraldehyde, Chlorure de Chloroxethose, Malaguti), ist ein farbloses Liquidum, welches, in Folge der Zersetzung seines Dampfes durch die Feuchtigkeit der Luft, in dieser raucht, einen erstickenden und unerträglichen Geruch besitzt, auf der Zunge zuerst ein Gefühl von Trockenheit und darauf von Brennen hervorbringt und zugleich einen weifsen Fleck hinterlässt, gleichwie die Trichloroxalsäure. Sein specif. Gewicht ist 1,603 bei + 18° und sein Siedepunkt + 118°. Es reagirt nicht auf völlig trockenes Lackmuspapier, aber in wenigen Augenblicken auf befeuchtetes. Es besteht, nach Malaguti's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	6	13,216
Chlor	12	77,987
Sauerstoff . .	3	8,797

Atomgewicht = 1136,80 . $C^2O^3 + 2\,C^2Cl^6$. Sein specifisches Gewicht in Gasform ist nach Versuchen = 6,32. Man hat alle Veranlassung, zu erwarten, dass das Atom der Oxalsäure 2 Vol. ausmacht, gleichwie dieses, nach Regnault's Versuchen, mit dem Oxalchlorid der Fall ist, und wenn sich dann 2 Vol. Oxalsäure mit 4 Vol. Oxalchlorid verbunden haben, ohne Condensation zu 4 Vol, so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung = 6,284.

Ich erwähnte im Thl. I, S. 306, dass das Kohlensuperchlorür, welches wir hier Oxalchlorid nennen, nach Regnault's Versuchen zwei Modificationen hat, wovon das Atom der einen 2 Vol. ausmacht. Sie ist dieselbe, welche wir hier haben, verbunden mit Trichloroxalsäure, und welche bei den Behandlungen mehrerer ätherartigen Verbindungen mit Chlor entsteht. Das Atom der zweiten Modification dagegen macht, nach Regnault's Wägung, 4 Vol. aus. Aber diese Modification wird nicht auf dieselbe Weise erhalten, sondern sie bildet sich, wenn man Kohlensuperchlorid, CCl^2, dampfförmig durch ein mit Glasstücken gefülltes, schwach glühendes Porzellanrohr leitet. Dabei entwickelt sich Chlorgas, und das Superchlorür sublimirt sich in Krystallen, welche im Uebrigen ähnlich wie Oxalchlorid aussehen. Sehr wahrscheinlich hat das eine davon Oxalyl und das andere Kohlenstoff zum Radical, in der allotropischen Form, worin er in dem Superchlorid und in der Kohlensäure enthalten ist, so dass die Ursache ihres ungleichen

specif. Gewichts in Gasform in dem verschiedenen Zustande des Kohlenstoffs in beiden begründet ist.

Im Uebrigen hat das Oxal-Aci-Chlorid noch eine andere isomerische Modification, welche weniger flüchtig ist, als die eben angeführte, und welche das Verwandlungsproduct des trichloroxalsauren und des acetylsauren Aethyloxyds ist; ich werde sie bei der Verwandlung des trichloroxalsauren Aethyloxyds mit Chlor beschreiben, durch eine höhere Temperatur wird sie in die obige verwandelt.

Verwandlungen des Oxal-Aci-Bichlorids. 1) Durch *Wasser*. Es löst sich langsam, aber vollständig darin auf. Die Lösung ist sauer und giebt beim Verdunsten freie Salzsäure, und zuletzt schiefst wasserhaltige Trichloroxalsäure in Krystallen daraus an. Von 2 At. $\ddot{C} + 2CCl^3$ bilden sich 3 At. $\ddot{C}CCl^3$ und 3 Aequivalente Salzsäure, dadurch entstanden, dass 1 At. CCl^3 sein Chlor gegen Sauerstoff ausgewechselt und sich in Oxalsäure verwandelt hat.

2) Durch *Ammoniak*, sowohl flüssiges als auch gasförmiges, wird es sogleich in Salmiak und in Trichloroxamid verwandelt, welche beim Verdunsten zurückbleiben. Aether löst das Trichloroxamid auf und lässt den Salmiak zurück.

3) Durch *Phosphorwasserstoff*, PH^3, wird es, wenn man es der Einwirkung desselben aussetzt, nach Cloez, in einen krystallisirten Körper verwandelt. Für jedes Atom Oxal-Aci-Bichlorid wird 1 Aequivalent Chlor durch 1 Aequivalent Wasserstoff aus dem Gase in Salzsäure verwandelt, während 1 Aequivalent PH^2 an die Stelle des Chlors in die Verbindung eintritt, so dass diese nun die Zusammensetzung $C^4H^4P^2Cl^6O^2$ bekommt. Von 2 At. Oxal-Aci-Bichlorid entstehen 3 At. von der neuen Verbindung, welche Cloez *Chloracétyphid* nennt, welche wir aber *Chloroxal-Phosphorhydrür* nennen wollen. Als wahrscheinlichste rationelle Ansicht von ihrer Zusammensetzung nimmt Cloez an, dass sie Trichloroxamid sei $= NH^2\ddot{C} + CCl^3$, worin das N gegen P ausgewechselt sei zu $PH^2\ddot{C} + CCl^3$. Dieses Verhalten ist um so merkwürdiger, da wir Verbindungen von PH^3 mit Salzsäure und mit Jodwasserstoffsäure kennen, worin sich das PH^3 wie NH^3 verhält. Vermuthlich ist dieser Körper das Vorbild zu einer ganzen Reihe von Verbindungen derselben Art.

Das Chloroxal-Phosphorhydrür bildet kleine, leichte, farb-

lose Krystallschuppen, riecht schwach knoblauchartig und schmeckt etwas bitter. In der Luft erhält es sich. Es ist nicht flüchtig und wird beim Erhitzen zerstört, mit Zurücklassung von Kohle und Phosphorsäure. Es ist unlöslich in Wasser und auch nicht sehr löslich in Alkohol und in Aether.

4) Durch *concentrirte Schwefelsäure* erhitzt sich das Oxal-Aci-Bichlorid sehr stark, und verwandelt sich dadurch in Salzsäure und in trichloroxalsaures Aethyloxyd, welches mit Wasser ausgefällt werden kann.

B. Mit *Schwefelkalium*, $\acute{K}$, in Alkohol aufgelöst wird das Oxal-Aci-Quinquechlorid im Sieden zersetzt, unter Hervorbringung von Chlorkalium. Das Oxalyl, welches dabei Chlor abgiebt, tritt nicht aus der Verbindung aus, sondern theilt den Sauerstoff und das Chlor mit dem Uebrigen, was dadurch auf einen niedrigeren Oxydations- und Chlorverbindungsgrad kommt, von Malaguti *Chloroxethose* genannt; wir wollen es nennen:

Oxal-Oxy-Trichlorür, $\ddot{\text{Ɛ}} + 3\,\text{ƐƐl}^2$. Es wird auf folgende Weise bereitet: 50 Thle. Schwefelkalium, $\acute{K}$, 16 Thle. Oxal-Aci-Quinquechlorid und 200 Thle. 95procentiger Alkohol werden bis zum Sieden erhitzt, wobei sich das Oxal-Aci-Quinquechlorid allmälig auflöst, unter Bildung von Chlorkalium. Wenn sich alles aufgelöst hat, so lässt man die Flüssigkeit erkalten und vermischt sie mit Wasser, welches das in dem Alkohol aufgelöste neue Product abscheidet, gemengt mit ein wenig noch unzersetztem Oxal-Aci-Quinquechlorid, zu dessen Zerstörung es mit halb so viel Schwefelkalium und Alkohol, wie das erste Mal, behandelt und nach dem Erkalten wieder durch Wasser ausgefällt wird. Es enthält nun Schwefel und riecht nach Knoblauch von einem flüchtigen Oele, welches alle äufsere Aehnlichkeit mit dem Knoblauchöl hat. Durch Kochen mit Kalilauge wird der freie Schwefel aufgelöst und durch Behandlung mit Salpetersäure wird das flüchtige Oel zerstört. Der Rückstand wird mit Wasser gut ausgewaschen, ein Paar Mal mit Wasser destillirt und dann über Chlorcalcium getrocknet.

Das Oxal-Oxy-Trichlorür ist ein farbloses Liquidum, welches wie spirige Säure riecht und süfslich schmeckt. Sein specifisches Gewicht ist $= 1{,}654$ bei $+ 21^0$ und sein Siedepunkt $+ 210^0$ Der gröfste Theil davon destillirt unverändert über,

aber zuletzt wird es gelb, ein wenig Kohle zurücklassend. Das Destillat ist jedoch nach dem Waschen rein. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Es absorbirt Sauerstoff aus der Luft, und es muss daher mit Wasser bedeckt in einer ganz angefüllten und wohl verschlossenen Flasche aufbewahrt werden. In Wasser wird es nicht von Säuren oder Alkalien angegriffen. Nach Malaguti's Analyse besteht es aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	8	17,366
Chlor	12	76,855
Sauerstoff . . .	2	5,779

Atomgewicht = 1730,32 . $C^2O^2 + 3\,C^2Cl^4$.

Verwandlungen. a) Es absorbirt *Sauerstoff* aus der Luft und condensirt Feuchtigkeit daraus, und verwandelt sich damit in Trichloroxalsäure und Salzsäure, durch welche letztere es rauchend wird. Was sonst noch gebildet wird, ist nicht untersucht worden. b) Es absorbirt ferner *trockenes Chlorgas* im Sonnenschein, wobei aus 3 At. $\dot{G} + 3\,GGl^3$ 2 At. Oxal-Aci-Quinquechlorid gebildet werden. c) Durch *feuchtes* Chlorgas oder durch Chlor unter Wasser, bei Mitwirkung des directen Sonnenlichts wird es theils in Trichloroxalsäure und theils in Oxal-Aci-Quinquechlorid verwandelt, von welchem letzteren jedoch bei fortdauernder Mitwirkung des Sonnenlichts viel in Trichloroxalsäure verwandelt wird, unter Abscheidung von freiem Oxalchlorid. d) Es vereinigt sich mit wasserfreiem *Brom* und geht in den Zustand von Oxal-Aci-Quinquechlorid auf die Weise über, dass 1 At. Oxalsäure in dem Product verbunden ist mit 3 At. Oxalchlorid und mit 2 At. Oxalbromid $= \ddot{G} + 2\,GBr^3 + 3\,GGl^3$, oder wenn man lieber will, so besteht es aus 2 At. Oxal-Aci-Quinquebromid und 3 At. Oxal-Aci-Quinquechlorid. Diese Verbindung ist in ihren Eigenschaften dem bromfreien Oxal-Aci-Quinquechlorid völlig ähnlich, aber das Brom ist darin so lose gebunden, dass es bei der trockenen Destillation daraus weggeht, so dass Oxal-Oxy-Trichlorür zurückbleibt, welches erst in einer höheren Temperatur übergeht. Malaguti hat diesen Körper *Bromüre de chloroxethose* genannt.

Er fand, dass ein ähnliches Verhalten stattfindet, wenn man Brom auf Kohlenchlorid, GGl, einwirken lässt, bei unmittelbarem Sonnenlichte. Das flüssige Chlorid, welches vielleicht auch als Oxalchlorür, GGl^2, betrachtet werden kann, nimmt

das Brom auf und verwandelt sich damit in einen Körper, welcher krystallisirt und alle Eigenschaften des Oxalchlorids hat. Es kann zusammengesetzt betrachtet werden aus $2\bar{C}\bar{Cl}^3 + \bar{C}Br^3$. Sein specif. Gewicht ist 2,3 bei + 21°. Es kann unverändert überdestillirt werden, wenn man es im Wasserbade erhitzt, aber beim raschen Erhitzen bis zu + 200° geht das Brom weg und lässt das Oxalchlorür in flüssiger Gestalt zurück. Auch Schwefelkalium zieht das Brom aus und stellt das Oxalchlorür wieder her.

Schwefligsaures Aethyloxyd mit Chlor wird, nach Ebelmen, im Sonnenschein zersetzt, wenn beide wasserfrei sind, zu einem flüssigen und zu einem krystallisirten Körper. Der letztere ist Oxalchlorid, und der erstere eine Verbindung von Oxal-Aci-Quinquechlorid mit Schwefel-Biaci-Chlorid, worin Salzsäure aufgelöst ist. Sie lassen sich nicht durch Destillation trennen, sondern sie werden geschwärzt durch die Schwefelsäure darin. Mit Wasser verwandelt sich das Liquidum in Schwefelsäure, Salzsäure, Trichloroxalsäure, welche von dem Wasser aufgelöst werden, und in Oxalchlorid, welches unaufgelöst bleibt.

Oxalsaures Aethyloxyd mit Chlor ist von Malaguti studirt worden. Die Oxalsäure in dieser Verbindung erleidet keine Veränderung, und das Aethyloxyd wird, wie der Aether allein, auf die Weise verwandelt, dass von 3 At. Aether 1 At. Oxal-Aci-Quinquechlorid entsteht, womit die vorhandenen 3 At. Oxalsäure in Verbindung bleiben. Dadurch bildet sich eine Verbindung von $4\ddot{\bar{C}} + 5\bar{C}\bar{Cl}^3$, die man sich zusammengesetzt vorstellen kann aus 3 At. Oxal-Aci-Chlorid (wasserfreier Trichloroxalsäure) und 1 At. Oxal-Aci-Bichlorid $= 3(\ddot{\bar{C}} + \bar{C}\bar{Cl}^3) + (\ddot{\bar{C}} + 2\bar{C}\bar{Cl}^3)$. Man könnte sie Oxal-Quadraci-Quinquechlorid nennen.

Sie wird erhalten, wenn man oxalsaures Aethyloxyd bei + 100° und im unmittelbaren Sonnenschein der Einwirkung von wasserfreiem Chlorgas aussetzt. Es beginnt nach Verlauf von ein Paar Stunden Salzsäuregas abzugeben, wird nach 48 Stunden dick wie Syrup, nach 82 Stunden fangen Krystalle an sich darin zu zeigen, deren Menge schnell zunimmt. Der Versuch wird mit 250 Grammen Oxaläther angestellt, so dass, wenn sich viele Krystalle angesammelt haben, das noch Flüssige abgelassen wird, um dieses dann der weiteren Behandlung mit Chlor zu unterwerfen. Die Krystalle werden zwischen

Löschpapier ausgepresst, um den anhängenden flüssigen Theil zu entfernen, zerkleinert und auf einem Filtrum mit essigsaurem Methyloxyd, welches von Wasser und Alkohol wohl befreit ist, gewaschen, so lange dieses sauer durchgeht, und dann auf's Neue ausgepresst. Dann werden sie noch mehrere Male gewaschen und ausgepresst. Sie werden dabei sehr mit Papierfasern verunreinigt, und um sie von diesen zu befreien, breitet sie Malaguti zu 3 bis 4 Decigrammen nach einander auf dem Boden einer Platinschale aus, erhitzt diese schnell bis zu + 145°, so dass sie schmelzen und zu der tiefsten Stelle niederfliefsen, wobei die Fasern an den Seiten herum zurückbleiben. Etwas wird dabei zersetzt, aber wenn die Lage sehr dünn ist, so verflüchtigen sich die Zersetzungsproducte, und die angesammelte geschmolzene Masse ist farblos. Es erstarrt beim Erkalten zu einem kleinen farblosen, krystallinischen Kuchen, den man 48 Stunden lang in Wasser legt, dann abwäscht und im luftleeren Raume trocknet.

Dieser Körper hat folgende Eigenschaften: Er ist farblos, frisch bereitet durchscheinend, wird aber allmälig milchweifs, krystallisirt in rectangulären Blättern, hat keinen Geruch und Geschmack, ist völlig neutral, schmilzt bei + 144°, zersetzt sich aber dabei etwas. Ist unlöslich in Wasser, in feuchter Luft fängt er aber allmälig an feucht zu werden, von Salzsäure zu rauchen und zuletzt zerfliefst er ganz und gar, verwandelt in Trichloroxalsäure. Im Uebrigen wird er durch Weinalkohol, Holzalkohol, Amylalkohol, Terpenthinöl und Aceton augenblicklich zersetzt. Etwas langsamer geschieht die Zersetzung durch Aether und Aetherarten, und am langsamsten und schwierigsten durch essigsaures Methyloxyd. Er wird auch durch Alkalien zersetzt, selbst durch Ammoniak, sowohl in Gasform als auch in flüssiger Gestalt.

Bei den Analysen gab er immer kleine Spuren von Wasserstoff, 0,06 bis 0,17 Procent. Aber Malaguti leitet diesen von unvollständiger Reinheit ab. Er besteht, nach Malaguti's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	18	14,695
Chlor	30	72,264
Sauerstoff . .	12	13,041

Atomgewicht = 3067,12 . $4 C^2 O^3 + 5 C^2 Cl^6$.

Malaguti hat mit vieler Genauigkeit und Sorgfalt die Verwandlungen dieses Körpers studirt, und durch ihre Wiederholung, nachdem sie in's Klare gebracht waren, unser Wissen darüber auf einen richtigen Fufs gebracht.

1) Durch *Ammoniakgas*. Das Oxal-Quadraci-Quinquechlorid, eingeschlossen in eine kleine tubulirte Retorte mit tubulirter Vorlage, durch welche man trockenes Ammoniakgas leitet, absorbirt dieses Gas und giebt einen Rauch, der sich als ein feiner Krystallstaub in dem Halse der Retorte niederschlägt, während ein stinkendes, rauchförmiges Product durch das Ableitungsrohr weggeht. Nach beendigter Wirkung des Ammoniaks ist der Hals der Retorte mit einer farblosen Krystallisation erfüllt und die Innenseite der Kugel mit einem gelblichen, krystallinischen Sublimat überzogen. Alles wird zusammen in wenigem siedendem Wasser aufgelöst, woraus dann beim Erkalten eine grofse Menge prismatischer Krystalle anschiefsen, welche der neue Körper sind, welchen Malaguti nach seinen letzten Untersuchungen *Chloroxamethane* nannte. Er ist auch ein Amid von der Trichloroxalsäure, aber 3 At. von dem Trichloroxamid sind darin verbunden mit 2 At. Oxal-Biaci-Chlorid, wie wir weiter unten sehen werden. Um ihn in Betreff des Namens vom Trichloroxamid zu unterscheiden, so wollen wir ihn empirisch *Chloroxalamid* nennen. In der Mutterlauge, aus welcher sich das Chloroxalamid abgesetzt hat, und welche gelblich ist, bleibt Salmiak aufgelöst zurück, und daraus setzen sich erst nach einigen Stunden kleine, gelbe Kugeln mit polirter Oberfläche ab, welche sehr hart sind und glasähnliche Bruchflächen annehmen. Sie werden in geringer Menge erhalten, entwickeln mit Kalkhydrat kein Ammoniak, aber wohl beim Kochen mit Kali. Sie wurden zu einer ausführlichen Untersuchung in zu geringer Menge erhalten, scheinen aber eine amidartige Zusammensetzung zu haben.

Bei späteren Versuchen fand es Malaguti vortheilhafter, den Rückstand nach beendigter Einwirkung des Ammoniaks auf das Oxal-Quadraci-Quinquechlorid mit Aether zu behandeln, welcher die Amide auflöst und den Salmiak ungelöst zurücklässt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurden die zwischen Löschpapier ausgepressten Amide in Wasser aufgelöst, die

Lösung mit Thierkohle entfärbt, und dann das Chloroxalamid in Menge daraus erhalten. Aus der Mutterlauge wurde noch mehr davon erhalten, aber gemengt mit dem eben angeführten Amid, welches in platten Körnern anschoss. Die letzte Mutterlauge enthielt einen amorphen Körper, welcher mit Kalkhydrat Ammoniak entwickelte, und welcher also ein Ammoniumoxydsalz zu sein schien.

Das Chloroxalamid hat folgende Eigenschaften. Es schiefst in prismatischen Krystallen an, schmeckt anfangs süfslich und hernach bitter, schmilzt bei + 134°, sublimirt sich aber dabei so leicht, dass es sich in einem etwas weiten Gefäfse nicht schmelzen lässt. Die geschmolzene Masse ist ein klares Liquidum, welches krystallinisch erstarrt, aber dann etwas gefärbt ist. Der Siedepunkt ist + 200°. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	24	16.620
Wasserstoff .	12	0.690
Stickstoff . .	6	4,839
Chlor . . .	30	61,271
Sauerstoff . .	18	16,580

Atomgewicht = 10851,56 . $3(N^2H^4 + C^2O^2 + C^2Cl^6) + 2(C^4O^6 + C^2Cl^6) = 3(\bar{N}\bar{H}^2\ddot{\bar{C}} + \bar{C}\bar{C}l^3) + 2(\dddot{\bar{C}}^2 + \bar{C}\bar{C}l^3)$, oder 3 At. Trichloroxamid mit 2 At. Oxal-Biaci-Chlorid, wie oben angeführt wurde.

Das Chloroxalamid soll, nach de la Provostaye, dieselbe, dem rhombischen System angehörige Grundform haben, wie oxaminsaures Aethyloxyd und damit vollkommen isomorph sein. Das letztere enthält auf 3 At. von dem Aether 3 At. Oxamid, und 1 At. Chloroxalamid enthält ebenfalls 3 At. Oxamid. Werden diese von 3 At. des ersteren und von 1 At. des letzteren abgezogen, so ist die Anzahl der Atome von Kohlenstoff und Sauerstoff in beiden gleich grofs, und die Anzahl der Wasserstoffatome in dem ersteren ist eben so grofs, wie die der Chloratome in dem letzteren. Wenn dann, wie mehrere Untersuchungen auszuweisen scheinen, Wasserstoff und Chlor isomorphe Verbindungen eingehen, so ist die Ursache der Isomorphie aufgeklärt. Aber daraus folgt nicht, dass diese beiden Körper eine gleiche chemische Constitution haben, da

die Isomorphie ganz einfach eine mechanische Erscheinung der Krystallisations-Anordnung ist.

Das Chloroxalamid löst sich sehr langsam, aber vollständig in kaustischem Ammoniak auf, wobei sich das Trichloroxamid in trichloroxalsaures Ammoniumoxyd verwandelt, welches mit dem Oxal-Biaci-Chlorid verbunden bleibt, woraus dann eine Säure entspringt, welche aus 3 At. Trichloroxalsäure besteht, verbunden mit 2 At. Oxal-Biaci-Chlorid, oder aus 3 At. Oxalsäure, gepaart mit 1 At. Oxal-Quadraci-Quinquechlorid. Malaguti hat dieser Säure zuerst den Namen *Acide chloroxalvinique* und nachher *Acide chloroxethique* gegeben. Wir wollen sie, um mit dem Namen einen Begriff von der Zusammensetzung zu geben, *Oxal-Biaci-Chlorid-Trichloroxalsäure* nennen. Dieser Name ist zwar etwas lang, aber bei Säuren, welche so selten genannt zu werden brauchen, ist dieser Uebelstand unbedeutend gegen den Vortheil, wenn der Name an die Zusammensetzung erinnert.

Um daraus die Säure zu bereiten, muss zuerst das Ammoniak durch kohlensaures Natron abgeschieden werden, von dem man einen kleinen Ueberschuss zusetzt. Darauf wird die Lösung bis zu einem gewissen Grade verdunstet und im luftleeren Raume über Schwefelsäure eingetrocknet. Wenn auf diese Weise alles Ammoniak abgeschieden worden ist, wird das Salz in Wasser aufgelöst und das Natron so genau wie möglich mit Schwefelsäure gesättigt. Kommt von dieser ein Ueberschuss hinzu, so muss dieser mit Barytwasser weggenommen werden, worauf man die Flüssigkeit verdunstet, anfänglich im Wasserbade und darauf im luftleeren Raume über Schwefelsäure bis zur Trockne. Aus dem Rückstande wird die freie Säure mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen und diese Lösung verdunstet, zuletzt im luftleeren Raume.

Man erhält sie als eine Masse von unregelmäfsig zusammengewebten, farblosen Nadeln, welche sehr leicht schmelzbar sind, brennend schmecken und einen weifsen Fleck auf der Zunge machen, so wie sie auch die Haut entzünden und einen weifsen Fleck darauf bewirken, umgeben von einem entzündeten, sehr schmerzhaften Ring. In dieser Beziehung gleicht sie der Trichloroxalsäure. Sie ist so zerfliefslich, dass es fast unmöglich wird, sie aus der Evaporationsschale in ein Glas zu bringen, ohne dass nicht schon ein guter Theil dabei

zerfliefst. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen. Sie zersetzt kohlensaure Salze und bildet eigenthümliche, leicht lösliche Salze mit Basen. Sie gab bei der Analyse:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	24	16,556
Wasserstoff .	6	0,344
Chlor . . .	30	61,061
Sauerstoff . .	24	22,039

Atomgewicht der wasserhaltigen Säure = 10889,52 = $3\dot{H}\dddot{C}CCl^3 + 2\dddot{C}^2CCl^3$, oder $3\dot{H}\ddot{C} + (4\ddot{C} + 5CCl^3)$. Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist 10552,08. Sie ist eine dreibasische Säure, worin 3 At. Wasser durch 3 At. Basis ersetzt werden. Salze davon sind nicht untersucht worden.

2) *Oxal-Quadraci-Quinquechlorid mit flüssigem Ammoniak.* Die Wirkung von diesem ist so äufserst heftig, dass man nur sehr kleine Portionen von dem Aci-Chloride zu dem Ammoniak setzen darf. Jede hineinfallende Portion veranlasst ein Zischen wie von einem eingesteckten glühenden Eisen. Das Acichlorid wird zerstört unter Absatz eines weifsen schwerlöslichen Körpers, welcher ein Gemenge von Oxamid mit Trichloroxamid ist, während in der Ammoniakflüssigkeit Salmiak und ein Ammoniumoxydsalz von der Oxal-Biaci-Chlorid-Trichloroxalsäure gebildet werden; aufser diesen ist darin auch eine geringe Portion von dem oben angeführten, in platten Körnern krystallisirenden Amid enthalten.

3) *Oxal-Quadraci-Quinquechlorid mit kaustischem Kali.* Es löst sich in diesem allmälig auf und wird dabei in trichloroxalsaures Kali verwandelt. Wird die Flüssigkeit mit einem gröfseren Ueberschuss an Kali gekocht, so destillirt Formylsuperchlorid davon ab.

4) Durch *Alkohol* wird das Oxal-Quadraci-Quinquechlorid auf eine verwickelte Weise zersetzt. Beim Auflösen tritt eine schwache Gasentwickelung ein, welche von Kohlenoxydgas herrührt, gemengt mit ein wenig Kohlensäuregas. In dem Alkohol bilden sich mehrere Aetherarten und aufser diesen eine ölähnliche Verbindung, welche Malaguti *Chloroxethide* nennt, und welche durch Wasser ausgefällt wird. Aber da auch die Aetherarten ebenfalls durch Wasser ausgefällt werden, und keine Vorschrift gegeben worden ist, wie das Chloroxethid

für sich erhalten werden kann, so sind die Angaben in dieser Beziehung unvollständig.

Das Chloroxethid wird als ein gelbliches Liquidum beschrieben, welches weinähnlich riecht und anhaltend süfs schmeckt, aber mit einem bitteren Nachgeschmack. Es ist völlig neutral, hat 1,3485 specif. Gewicht bei + 16°,5, und + 200° Siedepunkt. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst. In feuchter Luft wird es bald sauer.

Malaguti fand darin 62,59 Proc. Chlor auf 17 Proc. Kohlenstoff, aber er bestimmte die übrigen Bestandtheile nicht, sondern er nahm das Fehlende nur für Sauerstoff, wonach er dann die Zusammensetzung zu $C^8Cl^{10}O^7$ berechnete, was aber nicht als zuverlässig angesehen werden kann. Aufser dem Chloroxethid werden aus dem Alkohol trichloroxalsaures Aethyloxyd, oxalsaures Aethyloxyd und Aethylchlorid gebildet.

5) Durch *trockene Destillation* wird das Oxal-Quadraci-Quinquechlorid zwischen + 280° und + 290° zersetzt, wobei ein Liquidum übergeht, welches in der Luft raucht, und ein Gas entwickelt wird. Das Liquidum ist Oxal-Biaci-Chlorid, welches bereits beschrieben wurde, und das Gas ist beim Beginn der Destillation ziemlich reines Kohlen-Aci-Chloridgas, was aber allmälig in zunehmender Quantität mit Kohlenoxydgas gemengt wird. 2 At. Oxal-Quadraci-Quinquechlorid bringen 4 At. Oxal-Aci-Bichlorid, 3 At. Kohlenacichlorid und 6 At. Kohlenoxyd hervor.

Trichloroxalsaures Aethyloxyd mit Chlor a) *im directen Sonnenschein.* Diese Verwandlung ist von Lepage studirt worden. Es wird nur das Aethyloxyd darin verwandelt, und aus 3 At. von dem Aether entstehen 3 At. wasserfreie Trichloroxalsäure und 1 At. Oxal-Aci-Quinquechlorid, welche mit einander verbunden bleiben und $4\dddot{C} + 8\,C\,Cl^3$ ausmachen, was wohl am wahrscheinlichsten als 4 At. $\dddot{C} + 2\,C\,Cl^3$ zu betrachten ist. Aber dieses Oxal-Aci-Bichlorid hat andere Eigenschaften, als das oben beschriebene, und es ist dann eine isomerische Modification davon.

Man setzt das trichloroxalsaure Aethyloxyd bei + 110° im vollen Sonnenschein der Einwirkung eines langsamen Stromes von wasserfreiem Chlorgas aus. Die Verwandlung geht langsam vor sich, so dass sie lange Zeit erfordert, ehe sie vollendet ist. Das Product wird mit Wasser ausgewaschen,

bis dieses keine Salzsäure mehr auszieht, das Wasser abgegossen und dann bei + 200° getrocknet.

Es ist ein farbloses, ölähnliches Liquidum, welches selbst bei mehreren Graden unter dem Gefrierpunkte nicht erstarrt. Es hat einen durchdringenden Geruch und scharfen Geschmack, und 1,79 specif. Gewicht bei + 25°, so dass es also schwerer ist, wie das vorhin angeführte, auch ist es viel weniger flüchtig als dieses, indem sein Siedepunkt erst bei + 245° ist. Beim vorsichtigen Erhitzen destillirt es unverändert über; geschieht aber die Destillation bei zu starker Hitze, so geht viel davon in die andere Modification über, und das Destillat wird in der Luft rauchend. Der flüchtigere Theil kann dann von dem weniger flüchtigen abdestillirt werden. Leitet man die Dämpfe davon durch ein mit Porcellanstücken gefülltes glühendes Rohr, so geht um so mehr davon in die rauchende Modification über, je höher die Temperatur des Rohres ist, aber immer bleibt beim Umdestilliren bei Temperaturen unter + 245° ein Theil von der weniger flüchtigen zurück. Sie löst sich nicht in Wasser auf, wiewohl sie nach längerer Zeit dadurch zersetzt wird in Trichloroxalsäure. Ihre Lösung in Alkohol besteht ebenfalls in einer Verwandlung. Sie hat vollkommen dieselbe procentische Zusammensetzung, dasselbe Atomgewicht, und nach Cloez auch dasselbe specifische Gewicht in Gasform, wie die bereits beschriebene rauchende Modification.

Sie liefert mit Kali, Ammoniak und Alkohol vollkommen dieselben Verwandlungsproducte, wie die rauchende Modification. Mit Wasser geschieht die Verwandlung viel langsamer. Wird sie unter eine Glocke gebracht zugleich mit Kalkhydrat, und wird die Feuchtigkeit in der Glocke unterhalten, so bildet sich Salzsäuregas, welches von dem Hydrat absorbirt wird, und sie verwandelt sich in krystallisirte Trichloroxalsäure, welche zuletzt zerfliefst, wenn die Feuchtigkeit dazu hinreicht.

b) Im *gewöhnlichen Tageslicht*, unter im Uebrigen gleichem Verfahren, verwandelt sie sich in eine flüssige Verbindung, welche noch Wasserstoff zurückhält, wie lange man sie auch mit dem Chlorgase in Berührung lässt. Dieses Liquidum hat 1,692 specif. Gewicht und besteht, nach Lepage's Analyse, aus $C^{24}H^{6}Cl^{42}O^{12}$, was sich zusammenpaaren lässt zu 1 At. Acetylsuperchlorid und 2 At. Oxal-Biaci-Trichlorid = $C^{4}H^{6}\text{Ȼ}l^{3} + 2(2\ddot{\text{Ȼ}} + 3\,\text{Ȼ}\,\text{Ȼ}l^{3})$. Wird im Sonnenschein der Wasserstoff

des Acetyls gegen Chlor ausgewechselt, so geht es in das eben angeführte Oxal-Aci-Bichlorid über. Versuche über sein Verhalten zu Reagentien sind nicht angeführt worden.

Kohlensaures Aethyloxyd mit Chlor. a) Im *Tageslicht.* Diese Verwandlung ist von Cahours studirt worden. Das Chlorgas wird von dem kohlensauren Aethyloxyd absorbirt, im Anfange unter Entwickelung von Wärme, und bald darauf geht Salzsäure davon weg. Um die Verwandlung zu vollenden, muss der Aether so lange bei + 70° bis + 75° erhalten werden, als noch Salzsäuregas mit dem Ueberschuss des hinzugeleiteten Chlorgases weggeht. Man leitet dann bei derselben Temperatur einen Strom von trockenem Kohlensäuregas darüber, so lange dieses noch Chlor oder Salzsäure daraus mit wegführt, wäscht es mit Wasser und trocknet es über Chlorcalcium. Die französischen Chemiker nennen es Ether carbonique chloré.

Der so erhaltene Körper ist ein farbloses Liquidum, schwerer als Wasser, und wird bei der Destillation zersetzt, aber die Producte sind nicht untersucht worden. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, und verändert sich nicht in feuchter Luft. Er besteht, nach Cahour's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	5	23,481
Wasserstoff .	6	2,341
Chlor . . .	4	55,424
Sauerstoff . .	3	18,754

Atomgewicht = 1599,60 . $C^5H^6Cl^4O^3$ zeigt, dass das Aethyl in dem Aethyloxyd in Acetyl verwandelt worden ist, und dies ist alles, was aus der Analyse geschlossen werden kann. So lange keine Untersuchungen über seine Verwandlungs-Producte mit Kali, Ammoniak, Alkohol und bei der trockenen Destillation ausgeführt worden sind, kann man nicht einmal hypothetisch die rationelle Zusammensetzung desselben aufstellen, weil diese verschieden ausfällt, je nachdem der neue Körper das Product von 1 oder 3 Atomen kohlensaurem Aethyloxyd ist. Das Product von 1 At. kann $C^4H^6O^3 + C\,Cl^2 = \ddot{A}c + C\,Cl^2$ sein, und von 3 At. $= 3\ddot{C} + (\ddot{A}c + 2\,Ac\,Cl^3)$, d. h. eine Verbindung von 3 At. Kohlensäure und 1 At. Acetyl-Aci-Bichlorid.

b) Im *unmittelbaren Sonnenschein* ist das Verhalten ebenfalls von Cahours studirt worden. Dadurch wird aller Was-

serstoff ausgewechselt, so dass der Rückstand aus $C^5Cl^{10}O^3$ besteht. Er hat den Namen *Ether carbonique perchloré* bekommen. Die Einwirkung des Chlors geschieht, auch beim Erhitzen bis zu + 110°, sehr schwierig, so dass sie zur Vollendung 3 bis 4 Tage lang fortgesetzt werden muss. Der Aether verwandelt sich dabei in eine krystallisirte Masse, woraus Chlorgas und Salzsäuregas durch wasserfreies Kohlensäuregas ausgetrieben werden. Sie kann nicht mit Lösungsmitteln behandelt werden, man presst sie daher sehr gut aus zwischen mehrfach zusammengelegtem Löschpapier, trocknet sie darauf im luftleeren Raume und verwahrt sie in einer wohl verschlossenen Flasche. Sie ist fest, krystallinisch, schmilzt zwischen + 86° und + 88°, und erstarrt zwischen + 63° und + 65° krystallinisch. Sie ist im Ansehen dem Oxal-Aci-Quinquechlorid etwas ähnlich, und besteht, nach Cahours' Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	5	12,988
Chlor . . .	10	76,639
Sauerstoff . .	3	10,373

Atomgewicht = 2892,00. Die Bestandtheile darin können auf zweierlei Weise zusammengepaart werden, wobei es aber unmöglich ist zu entscheiden, welche davon die richtigste ist, weil sie durch verschiedene Reagentien nach beiden Ansichten getheilt wird. Nach der einen ist sie *Kohlenoxychlorür-Kohlenacibichlorid* $= (\dot{C} + C\bar{C}l) + (\ddot{C} + 2C\bar{C}l^2)$, nach der anderen steht sie ganz im Zusammenhange mit der Formel für das Product, welches ohne Sonnenschein gebildet wird, wobei die Acetylsäure in Trichloroxalsäure verwandelt worden ist, $= (\dddot{\bar{C}} + \bar{C}\bar{C}l^3) + C\bar{C}l^2$. Sie kann dann *Kohlenchlorid-Trichloroxalsäure* genannt werden. Mit Alkalien bildet sie Verbindungen, worin das Radical Kohlenstoff ist, aber mit Alkohol giebt sie Verbindungen, worin sowohl der Kohlenstoff, als auch das Oxalyl die Radicale sind, wie wir sehen werden.

Malaguti hat mit großer Sorgfalt ihr Verhalten zu Reagentien studirt, aber weder er noch Cahours haben angegeben, wie sie sich zu Wasser verhält.

1) Durch *Kalihydrat in Wasser* geschieht die Auflösung erst im Sieden, aber dann mit großer Heftigkeit. Die Producte davon sind Chlorkalium, kohlensaures Kali und formylsaures

Kali. Von 1 At. $C^5Cl^{10}O^3$ und 9 At. Kali entstehen 5 At. Chlorkalium, 3 At. kohlensaures Kali und 1 At. formylsaures Kali. Die Bildung dieses letzteren gründet sich darauf, dass die 5 At. Sauerstoff, welche durch das Chlor von dem Kalium abgeschieden werden, nicht hinreichend sind, um mit den 3 At. Sauerstoff, welche die Verbindung schon enthält, mit allen 5 At. Kohlenstoff Kohlensäure hervorzubringen. Daher werden 3 At. Kohlensäure hervorgebracht, wobei 2 At. Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff übrig bleiben, welche unter Aufnahme von 1 At. Wasser die Formylsäure = $C^2H^2O^3$ hervorbringen. Diese Verwandlung spricht ganz zum Vortheil der ersteren von den angeführten Formeln.

2) Durch *Ammoniakgas.* Sie absorbirt dieses Gas, erhitzt sich dadurch, wird weich, und es sieht aus, als vereinigte sich das Ammoniak damit ohne alle Verwandlung. Wird sie aber dann erwärmt, so beginnt sehr bald eine heftige Einwirkung unter dadurch erfolgender stärkerer innerer Erwärmung und unter Ausstofsen eines dicken, weifsen Rauches, indem die Masse erstarrt und sich bräunlich färbt. Während dessen entwickelt sich keine Spur Wasser. Nach beendigter Reaction ist die Masse mit Nadeln und Krystallschuppen erfüllt. Man presst sie zwischen Papier aus und behandelt sie mit wasserfreiem Aether, welcher sie gröfstentheils auflöst, mit Zurücklassung eines bräunlichen Pulvers, welches mit Aether gewaschen wird. Dieses Pulver ist Salmiak, gemengt mit ein wenig von einer schwarzbraunen Substanz, welche unaufgelöst bleibt, wenn man den Salmiak in Wasser auflöst, und welche sich ganz wie Paracyan verhält.

Die Aetherlösung setzt beim freiwilligen Verdunsten eine voluminöse, blätterige, fettig anzufühlende Substanz ab, welche eine etwas gelbliche Farbe und einen bitteren Geschmack hat. Beim Pressen zwischen Löschpapier saugt dieses einen ölähnlichen Körper daraus ein. Das Ausgepresste besteht dann aus einem neu gebildeten Amid und einem Ammoniumoxydsalze von einer Aminsäure. Dieses letztere schmeckt sehr bitter und verursacht den Geschmack des Gemenges. Man löst es in siedendem Wasser auf, behandelt die Lösung mit Thierkohle, um die Farbe wegzunehmen, filtrirt siedend heifs und lässt erkalten, wobei farblose Blätter daraus anschiefsen, welche zu farrenkrautähnlichen Formen zusammengewachsen sind. Diese

sind das Amid, welches noch einen bitteren Geschmack hat durch einen Rückhalt von dem Salze, so dass es umkrystallisirt werden muss, bis es nicht mehr bitter schmeckt, sondern rein süſs. Man verliert jedoch davon sehr viel, wenn man sich bemüht, dasselbe völlig rein darzustellen. Malaguti nennt es *Chlorcarbéthamide*. Wir wollen es *Kohlenchlorid-Carbamid* nennen, weil es aus diesen beiden zusammengesetzt ist.

Es schieſst in farrenkrautähnlich zusammengewachsenen, farblosen Blättern an, ist geruchlos, schmeckt süſs, schmilzt zwischen + 138° und + 140°, fängt bei + 200° an braun zu werden, und kommt bei + 260° in's Sieden. Beim raschen Erhitzen sublimirt es sich zu irisirenden und spiegelnden Schuppen. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber es löst sich leicht in Alkohol und in Aether. Nach Malaguti's Analyse besteht es aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	10	15,804
Wasserstoff .	12	1,575
Stickstoff . .	6	11,049
Chlor . . .	14	65,261
Sauerstoff . .	3	6,311

Atomgewicht = 4754,22 . $3(N^2H^4CO) + 7CCl^2$, was am richtigsten auszudrücken sein dürfte mit $2(\not{N}\not{H}^2\dot{C} + 2C\not{Cl})$ $+ (\not{N}\not{H}^2\dot{C} + 3C\not{Cl})$, oder mit $(2\not{N}\not{H}^2\dot{C} + 5C\not{Cl}) + (\not{N}\not{H}^2\dot{C} + 2C\not{Cl})$, wonach es eine Verbindung von 2 Carbamiden mit ungleichem Gehalt an Kohlenchlorid wäre. Welche von beiden Ansichten vorzuziehen ist, dürfte gleichgültig sein.

Das Ammoniumoxydsalz, welches gleichzeitig gebildet wird, und wovon es so schwierig zu reinigen ist, erklärt, wie die 3 At. Carbamid auf Kosten des Ammoniaks gebildet werden konnten, ohne dass zugleich Wasser abgeschieden wurde, weil das Wasser, welches hätte frei werden müssen, sich mit dem Ammoniak zu Ammoniumoxyd verbunden hat, welches die Base in diesem Salze ist. Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Amids mit der von dem Körper, woraus es gebildet wurde, nämlich mit $C^5Cl^{10}O^3$, so findet man, dass das Amid die Kohlenstoffatome von 2 At. dieses Körpers enthält, dass aber von diesen 2 At. 3 At. Sauerstoff und 3 Aequivalente Chlor ausgetreten sind, an deren Stelle 3 At. Amid eintraten.

Aber da die Säure in dem gleichzeitig gebildeten Ammoniumoxydsalze noch nicht untersucht worden ist, so lässt sich der übrige Atomwechsel bei seiner Bildung nicht aufstellen.

Dieses Ammoniumoxydsalz bleibt in der Mutterlauge, aus welcher das Amid auskrystallisirt ist, zurück, und wird durch Eintrocknen derselben im luftleeren Raume erhalten. Man erhält eine amorphe Salzmasse, welche bitter schmeckt, leicht schmilzt und dann faserig erstarrt. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und in Aether. Nach dem Vermischen mit ein wenig Salpetersäure giebt es keinen Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd. Kali und Kalkhydrat entwickeln daraus Ammoniak. Bei den Versuchen, von der Zusammensetzung dieses Salzes genauere Kenntniss zu erlangen, gab es so variirende Resultate, dass die Forschung danach aufgegeben werden musste. Jedenfalls kann man wohl sagen, dass, wenn die Verbindung $C^5Cl^{10}O^3$ mit Ammoniak behandelt wird, sich gleichzeitig mehrere Atome davon zersetzen, und dass die Producte theils Kohlenchlorid-Carbamid, theils eine Säure sind, die sich mit dem Ammoniumoxyd vereinigt, während aufserdem auch Salmiak und, vielleicht als zufällige Producte durch die Einwirkung der Hitze, Paracyan und ein ölähnlicher Körper entstehen.

Wenn die Verbindung $C^5Cl^{10}O^3$ mit flüssigem kaustischen Ammoniak behandelt wird, so ist die Einwirkung sehr heftig; jeder Tropfen, welcher darauf fällt, bewirkt ein Zischen, wie ein glühend eingetauchtes Eisen, und die Flüssigkeit würde leicht in's Sieden kommen, wenn man viel auf einmal zusetzen wollte. Das Product von dieser Einwirkung ist dasselbe, wie von dem Ammoniakgase. Die erkaltete Flüssigkeit setzt Kohlenchlorid-Carbamid ab. Wird sie zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Aether behandelt, so bleibt Salmiak ungelöst zurück, aber aufserdem kohlensaures und formylsaures Ammoniumoxyd. In der Aetherlösung ist aufser dem bereits erwähnten Ammoniumoxydsalze noch ein Salz enthalten, welches durch den Einfluss des Ammoniaks auf Kohlenchlorid-Carbamid entstanden ist und worüber ich nun das Nähere mittheilen will.

Wird Kohlenchlorid-Carbamid mit kaustischem Ammoniak übergossen, so löst es sich allmälig darin auf, und aus der

Lösung schiefst beim Verdunsten im luftleeren Raume das Ammoniumoxydsalz von einer Aminsäure an, welche wir *Chlorkohlen-Carbaminsäure* nennen wollen, und welche Malaguti *Acide Chlorcarbéthamique* genannt hat.

Wir haben gesehen, dass das Kohlenchlorid-Carbamid aus zwei mit einander verbundenen Amiden besteht; nach den angeführten Formeln besteht es entweder aus $2(\bar{N}\bar{H}^2\dot{C} + 2C\bar{C}l) + (\bar{N}\bar{H}^2\dot{C} + 3C\bar{C}l)$ oder aus $(2\bar{N}\bar{H}^2\dot{C} + 5C\bar{C}l) + (\bar{N}\bar{H}^2\dot{C} + 2C\bar{C}l)$. Das erhaltene Salz hat sein Gewicht vermehrt mit dem von 6 Atomen Wasser auf jedes Atom von dem zusammengesetzten Amid. Dieses Verhältniss ist so beschaffen, wie wenn sich ein jedes der Amidatome in ein Ammoniumoxydsalz verwandelt hätte, d. h. in neutrales kohlensaures Ammoniumoxyd, welches mit dem Kohlenchlorid als Paarling verbunden geblieben ist. Aber dies verhält sich nicht so. Nur 2 At. von dem Amid im ersten Gliede sind mit 4 At. Wasser in das Ammoniumoxydsalz übergegangen, die übrigen 2 At. Wasser sind als Krystallwasser aufgenommen worden, so dass die Zusammensetzung des Salzes durch z. B. $2(\bar{N}\dot{\bar{H}}^4\ddot{C} + 2C\bar{C}l^2) + (\bar{N}\bar{H}^2\dot{C} + 3C\bar{C}l^2) + 2\dot{\bar{H}}$ ausgedrückt werden kann. Die Säure in diesem Salze kann, wie es gewöhnlich bei den gepaarten Kohlensäuren der Fall ist, nicht in wasserhaltiger Form erhalten werden, sondern sobald sie sich durch eine stärkere Säure von der Base abscheidet, ohne sich mit etwas anderem als mit Wasser vereinigen zu können, so wird sie auf Kosten des Wassers zersetzt und andere Verbindungen aus ihren Bestandtheilen gebildet, aber welche diese sind, ist bis jetzt nicht untersucht worden. Dagegen lassen sich die beiden Atome Ammoniumoxyd gegen andere Basen auswechseln, welche dann Salze mit der Säure bilden. Das Ammoniumoxydsalz, dessen Formel vorhin angegeben worden ist, wird rein erhalten, wenn man die Lösung des Kohlenchlorid-Carbamids in Ammoniak im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet. Es schiefst in weifsen Blättern an, welche fettig anzufühlen sind, bitter schmecken, sich leicht sowohl in Wasser, als auch in Alkohol und in Aether auflösen, und welche, nach Malaguti's Analyse des Salzes mit Krystallwasser, bestehen aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	10	13,837
Wasserstoff .	24	2,759
Stickstoff . . .	6	9,673
Chlor . . .	14	57,154
Sauerstoff . .	9	16,577

Atomgewicht = 5429,10 . $2(N^2H^8O + CO^2 + C^2Cl^4) + (N^2H^4CO + C^3Cl^6) + 2H^2O = 2(\dot{A}m\ddot{C} + 2C\mathit{Cl}) + Ad\dot{C} + 3C\mathit{Cl}) + 2\dot{H}$.

Wiewohl sich diese beiden Atome Wasser nicht ohne Zerstörung des Salzes daraus entfernen lassen, so hat Malaguti doch dargelegt, dass sie nicht zur Verwandlung des Carbamids im letzten Gliede in ein Ammoniumoxydsalz angewandt worden sind, und zwar durch folgenden recht entscheidenden Versuch: Man löst 1 Atomgewicht chlorkohlen-carbaminsaures Ammoniumoxyd in Wasser auf und vermischt die Lösung mit einer Auflösung von Natrium-Platinchlorid; es scheidet sich dann Ammonium-Platinchlorid ab, welches auf die gewöhnliche Weise gesammelt und gewogen wird. Es beträgt dann 2 Atomgewichte Platinsalmiak, aber nicht 3, wie dies der Fall sein würde, wenn das Salz 3 At. Ammoniumoxyd enthalten hätte. Wird dagegen die Lösung des Salzes mit Salzsäure vermischt und gekocht, so schlagen sich nun 3 At. Platinsalmiak nieder, weil das Amidatom durch das Kochen mit Salzsäure in Salmiak verwandelt worden ist. Und wird die Lösung des Salzes mit Barythydrat im Ueberschuss vermischt, so entwickelt sich Ammoniak. Wird die Flüssigkeit dann im Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet, so erhält man kohlenchlorid-carbaminsauren Baryt, welcher, in Wasser aufgelöst und mit Barythydrat gekocht, von Neuem Ammoniak entwickelt, weil dann das Amid in dieses verwandelt ist. Man kann die angeführte Bereitung des Barytsalzes anwenden, um nachher durch Vermischung der Lösung dieses Salzes mit schwefelsauren Salzen die Kohlenchlorid-Carbaminsäure auf andere Basen zu übertragen.

Ich erinnere hier an eine andere Säure, die sogenannte Kohlenchlorür-Carbaminsäure, deren Verbindung mit Aethyloxyd S. 687 angeführt worden ist. Sie bestehen beide aus Kohlenchlorid und Carbaminsäure, aber auf eine wesentlich verschiedene Weise. Dass man für die eine das Wort Kohlenchlorid und für die andere das Wort Chlorkohlenstoff anwen-

det, ist nicht recht consequent. Aber es ist der leichteste Unterschied in dem Namen, welchen ich habe auffinden können. Aufserdem wird es sich zeigen, dass wir noch nicht völlig sicher sind, ob nicht dieser Chlorkohlenstoff einem Theile nach Oxalchlorür sein kann, denn 2 CƐl kann auch ƐƐl² sein.

Die Verwandlungen von $C^5Cl^{10}O^3$, welche wir jetzt kennen gelernt haben, passen sämmtlich zu der ersten von den dafür vorgeschlagenen Formeln, nach welcher es eine Verbindung ist von 1 At. Kohlenoxychlorür mit 1 At. Kohlen-Aci-Bichlorür. Wir kommen nun zu einer anderen Verwandlung, bei der es so getheilt wird, als wäre es nach der zweiten Formel Kohlensuperchlorid-Trichloroxalsäure.

3) In *concentrirtem Alkohol* löst sich die Verbindung $C^5Cl^{10}O^3$ mit schwacher Erhöhung der Temperatur auf, wobei der Alkohol durch gebildete Salzsäure sauer und rauchend wird. Dadurch entstehen zusammengesetzte Aetherarten, welche aus dem Alkohol durch Wasser ausgefällt werden können, nämlich trichloroxalsaures Aethyloxyd und kohlensaures Aethyloxyd. Sie können durch kaustisches Ammoniak getrennt werden, welches das trichloroxalsaure Aethyloxyd auflöst, aber verwandelt in Trichloroxamid, welches aus der Lösung abgeschieden werden kann, erkennbar an seinen Eigenschaften und besonders daran, dass es beim Kochen mit überschüssigem Kalihydrat zuerst Ammoniak und darauf Formylsuperchlorid entwickelt. Diese scheiden sich auch allmälig aus einer Lösung des Trichloroxamids in Ammoniak bei der Aufbewahrung ab. Der Kohlensäureäther bleibt dann unverändert zurück, und er ist durch seine Eigenschaften erkennbar, aber er ist häufig gemengt mit zugleich ausgefälltem, noch nicht verändertem $C^5Cl^{10}O^3$, welches durch Wiederauflösung in wenigem wasserfreien Alkohol zerstört werden muss, indem man die Lösung gelinde erwärmt, darauf mit Wasser ausfällt und das Gefällte mit Ammoniak behandelt. Nehmen wir dann die Formel CƐl² + C̈ƐƐl³ an, so hat sich das Kohlensuperchlorid in Kohlensäure und in Salzsäure verwandelt, auf Kosten von 2 At. Wasser aus 2 At. Alkohol, aus dem dann 2 At. Aethyloxyd entstanden sind, von denen sich das eine mit der Kohlensäure und das andere mit der Trichloroxalsäure vereinigte. Es bildet sich dabei zugleich immer etwas Aethylchlorür, welches aber wegen seiner Flüchtigkeit so leicht zu entfernen ist, dass ich zur Verein-

fachung der Darstellung keine Rücksicht darauf genommen habe.

Wenn wir aus der ersten Formel $(\dot{C} + C\text{Ꞓl}) + (\ddot{C} + 2C\text{Ꞓl}^2)$ das Kohlensäureatom wegnehmen, so bleibt $4C + 5\text{Ꞓl} + O$ übrig. Werden darin 2 At. Chlor gegen den Sauerstoff von 2 At. Wasser ausgewechselt, welche von dem Alkohol abgeschieden worden sind, so wird $2\text{Ꞓ} + 3\text{Ꞓl} + 3O$ oder $\ddot{\text{Ꞓ}} + \text{Ꞓ}\text{Ꞓl}^3$ gebildet, was 1 At. Trichloroxalsäure ist, deren Entstehung also auch nach der ersten Formel erklärt wird, welche dadurch eine überwiegende Wahrscheinlichkeit erhält.

Formylsaures Aethyloxyd mit Chlor. Ich habe schon im Thl. I. S. 716 das Product von der Verwandlung dieser Aetherart durch Chlor im gewöhnlichen Tageslichte angeführt, wobei sie eine Verbindung von 1 At. Formyl-Biaci-Chlorid mit 1 At. Acetyl-Biaci-Chlorid hervorbringt.

Die Zersetzung im directen Sonnenlichte ist nachher von Cloez studirt worden. Es wechselt dabei allen Wasserstoff gegen Chlor aus, und man erhält einen Körper von ganz anderer Natur, zusammengesetzt aus Acichloriden sowohl von Kohlenstoff als auch von Oxalyl, welche in einer höheren Temperatur leicht getrennt werden, wodurch auch das Problem der Zusammensetzungsart leicht erklärt wird. Die Verbindung wird von französischen Chemikern *Ether formique perchloré* genannt, wir nennen sie:

Kohlenacichlorid-Oxalacibichlorid. Sie wird nach derselben Behandlungsmethode erhalten, welche bei den vorhergehenden Aetherarten angeführt worden ist. Der Ueberschuss an Chlor und Salzsäure wird durch wasserfreies Kohlensäuregas ausgetrieben, worauf sie unmittelbar für sich destillirt wird.

Sie ist ein farbloses Liquidum, riecht erstickend und schmeckt scharf und unangenehm sauer, welcher Geschmack nach einigen Augenblicken bitter sauer wird. Ihr specif. Gewicht ist 1,705 bei + 18°, ihr Siedepunkt ungefähr + 200°. In völlig reinem Zustande destillirt sie unverändert über; enthält sie aber fremde Stoffe, so lässt sie Kohle zurück, und das zuletzt Uebergehende ist gelblich. Sie besteht, nach Cloez's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	18	12,840
Chlor	36	75,765
Sauerstoff . . .	12	11,395

Atomgewicht = 1755,20 . $2(C^2O^3 + 2\,C^2Cl^6) + 3(C\,O^2 + C\,Cl^4) = 2(\ddot{Ȼ} + 2\,Ȼ\,Ȼl^3) + 3(\ddot{C} + C\,Ȼl^2)$ Sie ist also aus 3 At. formylsaurem Aethyloxyd $= C^{18}H^{36}O^{12}$ enstanden, welche in $C^{18}Cl^{36}O^{12}$ verwandelt worden sind.

Lässt man sie in feuchter Luft liegen, so verwandelt sie sich allmälig in wasserhaltige Trichloroxalsäure, Salzsäure und in Kohlensäure, welche weggehen.

Leitet man sie in Dampfform durch ein enges, bis zum schwachen Glühen erhitztes Rohr von Porcellan, so trennen sich beide Acichloride, das Kohlen-Aci-Chlorid geht gasförmig weg, so dass es aufgefangen werden kann, und das Oxal-Aci-Bichlorid condensirt sich in seiner rauchenden Modification.

Jeder Tropfen, welcher davon in kaustisches Ammoniak fällt, bewirkt ein Zischen, wie von einem hineingetauchten glühenden Eisen. Sie verwandelt sich dadurch gänzlich in Salmiak, trichloroxalsaures und kohlensaures Ammoniumoxyd. Ammoniakgas bringt Trichloroxamid und Salmiak hervor, unter Entwickelung von gasförmigem Kohlen-Aci-Chlorid. War das Ammoniakgas im Ueberschuss vorhanden, so condensirt sich das Kohlen-Aci-Chlorid, indem es damit kohlenchlorid-carbaminsaures Ammoniumoxyd bildet, welches sich einmengt.

Durch Phosphorwasserstoff wird gasförmiges Kohlen-Aci-Chlorid frei gemacht, und das Oxal-Aci-Bichlorid in das S. 791 angeführte Chloroxal-Phosphorhydrür verwandelt.

Mit Alkohol erhitzt sie sich sehr stark. Wasser fällt dann daraus eine ölähnliche Flüssigkeit, die sich, wohl ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, durch Destillation in zwei Aetherarten theilt, von denen die eine, welche zuerst übergeht, kohlenacichlorid-kohlensaures Aethyloxyd, und die, welche zuletzt übergeht, trichloroxalsaures Aethyloxyd ist.

Acetylsaures Aethyloxyd mit Chlor giebt, unter dem Einfluss von directem Sonnenlicht, Acetyl-Biaci-Chlorid, welches bereits Thl. I. S. 713 angeführt worden ist.

Unter unmittelbarem Sonnenschein wird darin aller Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt, und man erhält Oxal-Aci-Bichlorid in derselben weniger flüchtigen Modification, wie von der Trichloroxalsäure, und welches bei der Verwandlung dieser beschrieben worden ist. Aber zuweilen soll man es sogleich mit der flüchtigeren und rauchenden Modification gemengt erhalten.

Lepage giebt an, dass es bei dieser Zersetzung auf dem Punkte stehen bleiben kann, dass in jedem Atom des acetylsauren Aethyloxyds 1 Aequivalent Wasserstoff übrig bleibt. Wenn das neue Product auf jedes Atom die Bestandtheile von 3 At. acetylsaurem Aethyloxyd enthält, so wird die Zusammensetzung dieses Körpers $= C^{24}H^6Cl^{42}O^{12}$, was eine Verbindung ausmacht von 1 At. Acetylsuperchlorid mit 2 At. Oxal-Biaci-Trichlorid $= C^4H^6\text{Ꞓl}^3 + 2(2\dddot{\text{Ꞓ}} + 3\,\text{ꞒꞒl}^3)$. Er bildet einen krystallisirten Körper, welcher von dem Uebrigen durch Aether abgeschieden werden kann, welcher den krystallisirten auflöst und ihn beim Verdunsten absetzt. Er schmilzt unter $+ 100^0$, kann nicht unverändert überdestillirt werden, und löst sich sehr unbedeutend in kaltem Alkohol von 0,84 auf. Er wurde nur bei einem Versuche erhalten. Das Product von trichloroxalsaurem Aethyloxyd durch Chlor im gewöhnlichen Tageslichte ist eine isomerische Modification von diesem Körper, welcher keine feste Form annimmt.

Succinylsaures Aethyloxyd mit Chlor ist zuerst von Cahours und nachher von Malaguti untersucht worden. Man lässt das erstere so lange im Tageslichte Chlor aufnehmen, als es sich dadurch verändert, bringt es dann in einen gröfseren, mit Chlorgas gefüllten Ballon und setzt diesen dem Einfluss des directen Sonnenlichts aus. Nach einigen Tagen hat es sich dann in eine krystallisirte Masse verwandelt, während viel Salzsäuregas entwickelt worden ist. Die Masse wird zuerst zwischen Löschpapier ausgepresst, darauf mit wenig Aether gewaschen und dann in warmem wasserfreien Aether aufgelöst, woraus sie beim Verdunsten allmälig krystallisirt. Man erhält kleine, schneeweifse Nadeln, die sich leicht zusammenfilzen, einen stechenden Geruch haben und zwischen $+ 115^0$ und $+ 120^0$ schmelzen, worüber hinaus sie mit Vorsicht sublimirt werden können, wiewohl nicht ohne alle Zersetzung. Sie lösen sich in Alkohol, aber mit Zersetzung auf. Von Aether werden sie in der Wärme aufgelöst. Cahours fand sie zusammengesetzt aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	16	15,455
Wasserstoff .	2	0,160
Chlor	26	74,098
Sauerstoff . .	8	10,287

Atomgewicht = 7777,04. Dieser Körper entsteht aus 2 At. succinylsaurem Aethyloxyd, deren Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt wird, mit Zurücklassung von nur 2 At. Wasserstoff aus beiden Aetheratomen. Die französischen Chemiker nennen ihn *Ether chlorosuccinique*. Wir wollen ihm den rein empirischen Namen *Emplecin* geben, von ἐμπλεκειν, verwickeln, weil gegenwärtig noch kein rationeller Name dafür möglich ist.

Malaguti hat die Verwandlungen des Emplecins studirt, um, wo möglich, auszumitteln, wie es zusammengesetzt betrachtet werden kann, und ist dadurch zu dem Resultat gekommen, dass es 2 At. $C^5Cl^{10}O^3$ oder Kohlenoxychlorür-Kohlen-Acibichlorid enthalten müsse, verbunden mit einer vorher unbekannten Säure, welche er *Acide chlorosuccinique* nennt, und welche wir *Emplecinsäure* nennen wollen, auf folgende Weise:

2 At. Kohlenoxychlorür-Kohlenacibichlorid .	$C^{10}\ Cl^{20}O^6$
1 At. Emplecinsäure	$C^6\ H^2Cl^6\ O^2$
1 At. Emplecin . .	$C^{16}H^2Cl^{26}O^8$

Dies gründet sich darauf, dass, wenn das Emplecin der Einwirkung von Reagentien ausgesetzt wird, sich das Kohlenoxychlorür-Kohlenacibichlorid auf dieselbe Weise zersetzt, wie wenn es sich aufser Verbindungszustande befände und wie schon im Vorhergehenden angeführt wurde, aber die Emplecinsäure geht ohne Zersetzung in Verbindungen ein. Die untersuchten Verwandlungen sind folgende:

1) Durch *Alkohol*. Das Emplecin löst sich schwierig in Alkohol auf, so dass dazu Wärme erforderlich ist. Nach vollendeter Auflösung ist es völlig zersetzt worden. Wasser fällt ein Gemenge von Aetherarten aus, nämlich kohlensaures Aethyloxyd, trichloroxalsaures Aethyloxyd und eine Aetherart von der vorhin angeführten Säure.

Vermischt man daher diesen ausgefällten ölartigen Körper mit sehr wenig Wasser und dann mit Kalihydrat in Stücken, so zersetzen sich beim Umschütteln die Aetherarten, die Masse erhitzt sich, so dass sie abgekühlt werden muss, wenn sie sich nicht zerstören soll. Dabei entwickelt sich viel Alkohol. Nachdem das Oel verschwunden ist, löst sich alles in Wasser auf. Man übersättigt das Alkali mit Salzsäure und verdunstet, wobei sich ein gelblicher ölartiger Körper abscheidet, welcher

die neue Säure ist, die man von Zeit zu Zeit mit einer Pipette herausnimmt und in reines Wasser bringt, worin sie sich auflöst, aber wieder abscheidet, wenn man die Lösung concentrirt. Diese Auflösung und Wiederabscheidung muss so oft wiederholt werden, bis eine Probe davon, in Wasser aufgelöst, nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird, wodurch sich natürlicherweise die Ausbeute von Säure sehr vermindert. Lässt man sie dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure stehen, so verliert sie Wasser und krystallisirt. Sie enthält nun noch ein wenig Chlorkalium eingemengt, wovon man sie durch Auflösen in wasserfreiem Alkohol reinigt. Die Lösung muss dann sogleich im luftleeren Raume zur Krystallisation verdunstet werden. Aber jetzt ist sie durch Einwirkung des Alkohols mit einer butterartigen Masse verunreinigt worden, von der sie durch Pressen zwischen Löschpapier befreit wird. Auch zeigt sich jetzt noch ein wenig Chlorkalium darin, dessen Entfernung wiederholte Behandlungen mit wasserfreiem Alkohol, Verdunsten und Pressen erfordert, bis sie sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigt. (Wahrscheinlich giebt es eine weniger zerstörende und mühsame Reinigungsmethode, z. B. durch Zersetzung des krystallisirten Silbersalzes mit Salzsäure oder mit Schwefelwasserstoff.)

Die krystallisirte Säure wird nicht feucht in der Luft, schmeckt scharf sauer und macht auf der Zunge einen weifsen Fleck. Sie schmilzt bei + 60°, bei + 75° raucht sie und sublimirt sich dann in feinen, seideglänzenden Nadeln. Die geschmolzene Säure erstarrt zu einer weifsen, strahlig krystallisirten Masse. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und in Aether. Sie besteht aus:

	Die krystallisirte Säure.			Das Silbersalz.		
	Gefunden.	Atome.	Berechnet.	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	21,31	6	21,40	12,60	6	13,07
Wasserstoff	1,26	4	1,18	0,56	2	0,36
Chlor	63,00	6	63,14	47,75	6	47,31
Sauerstoff	14,43	3	14,28		2	
Silberoxyd	—	—	—	39,09	1	39,26

$= \dot{H} + C^6H^2Cl^6O^2$ und $\dot{A}g + C^6H^2Cl^6O^2$. Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist = 1993,04.

Versucht man eine Probabilitäts-Theorie von der rationellen Zusammensetzung dieser Säure, so muss entweder die Säure

oder der Paarling das Wasserstoff-Aequivalent enthalten. Legt man es in den Paarling, so bekommt die Säure keine Wahrscheinlichkeit; nimmt man es aber als Bestandtheil der Säure an, so erhält man eine Formel, welche nicht so unwahrscheinlich aussieht, nämlich $C^3H^2O^2 + 3\,C\overline{Cl}^2$, oder auch $C^4H^2O^2 + \overline{C}\,\overline{Cl}^3$. Welche Richtigkeit diese Ansicht haben kann, ist schwer zu entscheiden, da so zusammengesetzte Säuren unbekannt sind.

Diese Säure bildet mit Ammoniumoxyd ein Salz, welches in feinen, asbestähnlichen Fasern anschiefst. Eine verdünnte Lösung von diesem Salze fällt kein Metallsalz; aber eine concentrirte Lösung der Säure fällt aus einer starken Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ein in Wasser schwer lösliches Silberoxydsalz in Gestalt eines Magma's von feinen, glänzenden Prismen, welche in siedendem Wasser leichter auflöslich sind.

2) Durch *Kalihydrat.* Wird das Emplecin in einem Ueberschuss von Kali aufgelöst, die Lösung gekocht und dann mit Salzsäure übersättigt, so entwickelt sich Kohlensäure mit Aufbrausen. Wird die saure Flüssigkeit dann destillirt, so geht Formylsäure über, aber kein Formylsuperchlorid, welches sich völlig in Salzsäure und in Formylsäure verwandelt hat, und in der Retorte scheidet sich Emplecinsäure in Gestalt eines Oels ab. Der Sicherheit wegen wurde diese analysirt und dabei als solche erkannt.

3) Durch *Ammoniakgas.* Zu Pulver geriebenes Emplecin absorbirt, wenn man es einem Strom von Ammoniakgas aussetzt, dieses Gas mit Erwärmung, es erweicht dabei und backt zusammen. Man muss es von Zeit zu Zeit erkalten lassen, zu Pulver zerreiben und von Neuem der Einwirkung des Gases aussetzen, und damit so lange fortfahren, bis es nicht mehr erweicht und kein Gas mehr absorbirt. Dann ist es chocoladefarbig und krystallinisch. Man behandelt es mit Aether, welcher, gleichwie von dem Kohlenoxychlorür-Kohlenacibichlorid, Salmiak zurücklässt, gefärbt durch ein wenig Paracyan. Die Lösung in Aether enthält das gewöhnliche Product von dem Kohlenoxychlorür-Kohlenacibichlorid, nämlich Chlorkohlen-Carbamid $(3\,\overline{N}\overline{H}^2\dot{C} + 7\,C\overline{Cl}^2)$, und ein anderes Product von der Emplecinsäure. Beide krystallisiren zusammen beim Verdunsten des Aethers. Das letztere ist ein Ammoniumoxydsalz, welches mit kleinen Portionen Wasser aus dem Chlorkohlen-Carbamid ausgezogen werden kann. Mit dieser Behandlung

wird fortgefahren, so lange das Wasser einen bitteren Geschmack davon annimmt. Die Lösung ist gefärbt. Salzsäure scheidet daraus die Säure in Gestalt eines Oels ab, welches sogleich krystallisirt, aber sie ist dann braun. Man erhält sie farblos, wenn sie mehrere Male in Ammoniak aufgelöst und durch Salzsäure wieder abgeschieden wird. Dann wird sie durch Waschen mit Wasser von Salzsäure befreit, in Alkohol aufgelöst und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen, wobei sie in vierseitigen Prismen mit vierseitiger Zuspitzung anschiefst. Diese Säure nennt Malaguti *Acide chlorazosuccique.* Wir wollen sie *Emplecyansäure* nennen.

Sie schmeckt bitter, schmilzt in Wasser zwischen + 83° und + 85°, aber in trockener Form erst bei + 200°. Sie fängt bei + 125° an sich zu sublimiren, aber bei + 150° wird sie gelb. Sie ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, und besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff . . .	20,59	6	20,78
Wasserstoff . .	0,77	2	0,57
Stickstoff . .	7,99	2	8,08
Chlor	61,03	6	61,32
Sauerstoff . .	9,62	2	9,25

Atomgewicht = 2168,10 . $C^6H^2N^2Cl^6O^2$. Sie ist demnach Emplecinsäure mit 1 Aequivalent Stickstoff. Es ist schwierig, sich einen Begriff über die Natur der Zusammensetzung dieser Säure zu machen. Auf dem Probabilitätswege kann man mit vieler Wahrscheinlichkeit vermuthen, dass sie wasserhaltig sei. Dann enthält die Säure keinen Wasserstoff und nur 1 At. Sauerstoff, was mit der Cyansäure übereinstimmt. Man kann sich dann $\dot{\bar{H}} + \dot{C}y + \bar{C}^2\bar{C}l^3$ vorstellen. Das letzte Glied mag im Uebrigen so zusammengesetzt sein, oder aus $2C\bar{C}l + \bar{C}\bar{C}l$, mit einem Worte, sie würde eine mit Kohlenchlorid gepaarte Cyansäure sein.

Diese Säure treibt Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien, und bildet mit Ammoniumoxyd ein leicht lösliches, krystallisirendes Salz, welches sich auch in Aether auflöst. Seine concentrirte Lösung fällt aus Chlorcalcium ein in feinen Prismen krystallisirtes Salz, giebt weifse amorphe Fällungen mit Salzen von Quecksilberoxyd und Silberoxyd, und einen violetten Nie-

derschlag mit Kupfersalzen. Aber sie fällt nicht die Salze von Baryt, Talkerde, Manganoxydul oder Zinkoxyd.

Das Ammoniumoxydsalz bildet beim Verdunsten theils Krystalle und theils eine syrupähnliche Masse. Bis zu + 100° erhitzt entsteht darin ein Brausen, indem Kohlensäuregas und wahrscheinlich auch Kohlenoxydgas entwickelt wird. Das Salz zersetzt sich unter Bildung von Salmiak und einem anderen Product. Aether löst das letztere auf und lässt den ersteren zurück. Die Aetherlösung giebt einen dicken Syrup, welcher krystallinisch wird, wenn er mit Wasser in Berührung kommt, und die Krystalle können mit siedendem Wasser umkrystallisirt werden. Malaguti nennt diesen Körper *Chlorsuccilamide*. Nach seiner unten angegebenen Zusammensetzung ist es schwer, ihm einen rationellen Namen zu geben.

Es krystallisirt in nadelförmigen farblosen Prismen, hat wenig Geschmack, welcher aber zuletzt süfs wird, schmilzt zwischen + 86° und + 87° zu einem durchsichtigen Liquidum, welches in höherer Temperatur in's Sieden kommt und unverändert überdestillirt. Es erstarrt in der Vorlage zu Prismen, welche anfangs durchsichtig sind, aber nachher undurchsichtig und amianthähnlich werden. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Mit Kalihydrat entwickelt es in der Kälte kein Ammoniak, aber im Sieden sehr stark, wodurch er sich also wie ein Amid verhält. Die Lösung enthält dann ein Kalisalz, welches in Alkohol löslich ist. Dieses Salz giebt mit Bleizucker, schwefelsaurem Kupferoxyd, Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silberoxyd Niederschläge. Das Silberoxydsalz ist löslich in vielem Wasser und schiefst daraus in feinen Prismen an. Es fällt nicht die Salze von Baryt, Talkerde, Manganoxydul und Zinkoxyd. Die Säure wurde nicht in freier Form dargestellt.

Es besteht, nach Malaguti's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	4	20,20
Wasserstoff . .	4	1,68
Stickstoff . . .	2	11,78
Chlor	4	59,59
Sauerstoff . .	1	6,75

Atomgewicht = 1487,06. Diese Grundstoffe lassen sich

auf keine wahrscheinliche Weise zusammenpaaren, wenn man auch einsieht, dass der Körper ein Amid enthält.

Die Säure, welche daraus entsteht, wenn durch Einwirkung von Kalihydrat aus dem Amid wieder Ammoniak gebildet wird, und welche Malaguti *Acide chlorosuccilique* nennt, ist Kohlensäure, gepaart mit der Verbindung $C^2Gl + CGl$, kann aber noch nicht mit Sicherheit benannt werden.

Die Verwandlungen der Aetherarten haben uns auf diese Weise eine Menge von gepaarten Kohlensäuren kennen gelehrt, und es werden gewiss noch mehr zu entdecken übrig sein. Im Allgemeinen sind sie nicht als solche von Denen erkannt worden, welche sie entdeckten; ich hoffe jedoch, dass das, was ich in Betreff ihrer Zusammensetzungsweise darzulegen versucht habe, hinreichend deutlich sein wird. In Betreff ihrer Nomenklatur, so ist sie allerdings, wie alle Benennungen, welche die Zusammensetzungen von mehreren verbundenen Stoffen ausdrücken, lang; aber ich vermuthe, dass sie durch die Leichtigkeit, womit man sogleich einsieht, was die Säure ist, gerechtfertigt werden wird.

4) Mit *flüssigem Ammoniak* sind die Phänomene ganz dieselben, wie mit dem Gas. Frisch bereitetes Emplecin wird durch Ammoniak mit äufserster Heftigkeit zersetzt. Nach längerer Aufbewahrung bedarf es dazu Wärme. Man erhält Chlorkohlen-Carbamid, welches auskrystallisirt, und emplecinsaures Ammoniumoxyd, woraus die Säure durch Salzsäure ausgefällt werden kann.

5) Durch *trockene Destillation.* Das Emplecin siedet bei + 290° und giebt dabei Kohlensäuregas und ein rauchendes Oel, ein Gemenge von rauchendem Oxal-Aci-Bichlorid, wasserfreier Trichloroxalsäure, wasserfreier Emplecinsäure und Oxalchlorid. Unter Wasser lösen sich die Säuren langsam auf, indem Oxalchlorid krystallisirt und gemengt mit dem Oxal-Aci-Bichlorid zurückbleibt. Aus der Lösung können die Säuren auf geeignete Weise geschieden werden, z. B. wenn man die Trichloroxalsäure durch Kochen mit Kali im Ueberschuss zerstört und die Emplecinsäure darauf durch Digestion mit überschüssiger Salzsäure ausfällt.

Benzoësaures Aethyloxyd mit Chlor ist von Malaguti untersucht worden, aber ohne Anwendung des directen Son-

nenlichtes. Der Versuch wird am besten in einer tubulirten Retorte angestellt, durch deren Tubulus das Chlorgas in den Aether eingeleitet wird. Das Gas wird schwierig absorbirt, und die Retorte muss im Wasserbade zwischen $+ 60^0$ und $+ 70^0$ erhalten werden, die letzte Sättigung erfordert $+ 100^0$. Nach beendigter Einwirkung des Chlorgases wird das Product bei einer allmälig erhöhten Temperatur destillirt, bis die Temperatur in der Retorte auf $+ 190^0$ gestiegen ist. Der Rückstand in der Retorte hat sich dann verändert und geschwärzt, wiewohl die Masse während der Zeit nicht in's Sieden kommt.

Das Destillat wird in einer Retorte auf ungelöschten Kalk gegossen und nach einigen Stunden der Berührung damit rectificirt, aber ebenfalls mit der Vorsicht, dass es nicht in's Sieden kommt, und ohne dass die Temperatur $+ 190^0$ erreicht. Als rein sammelt man auf, was zwischen $+ 178^0$ und $+ 180^0$ übergeht, und man lässt es dann einige Tage lang unter einer Glocke stehen, unter die man zugleich auch ungelöschten Kalk gestellt hat.

Das neue Product ist ein farbloses Liquidum, welches in Berührung mit der Luft raucht und nach Benzoë-Biaci-Chlorid riecht, aber dabei ganz erstickend. Sein specifische Gewicht ist 1,346 bei $+ 11^0$. Bei $+ 188^0$ kommt es in's Sieden, wodurch es zersetzt wird. Es röthet nicht trockenes, aber wohl feuchtes Lackmuspapier. Es besteht, nach Malaguti's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	54	43,875
Wasserstoff .	48	3,240
Chlor . . .	18	43,151
Sauerstoff . .	9	9,734

Atomgewicht = 9245,52. $(2C^{14}H^{10}O^3 + C^{14}H^{10}Cl^6) + (C^4H^6O^3 + 2C^4H^6Cl^6) = (2\ddot{B}z + BzGl^3) + \dddot{A}c + 2AcGl^3)$. Es besteht also aus 1 At. Benzoë-Biaci-Chlorid und 1 At. Acetyl-Aci-Bichlorid. Wird aber das Atomgewicht nur ⅔ so hoch genommen, so kann es $(\ddot{B}z + BzGl^3) + (\dddot{A}c + AcGl^3)$ sein, welche Körper jedoch nicht im isolirten Zustande bekannt sind.

Dieses Product weicht in Betreff seiner Bildungsweise von den gewöhnlichen Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor in den Aetherarten darin ab, dass 3 Aequivalente Chlor auch 3 At. Sauerstoff ausgewechselt haben, welcher seinen Einfluss

zur Veränderung eines anderen Theiles von dem benzoësauren Aethyloxyd ausgeübt hat, wovon die Producte in dem schwarzen Rückstande der Retorte zurückgeblieben sind.

Dieser Rückstand kommt bei + 193° in's Sieden, wobei Benzoë-Biaci-Chlorid überdestillirt. Was zurückbleibt, wenn die Temperatur auf + 200° gestiegen ist, enthält noch ein wenig davon, so wie Benzoësäure, benzoësaures Aethyloxyd und einen schwarzen, sauren Körper, welcher nicht genauer untersucht wurde.

Das Acetyl-Benzoë-Aci-Chlorid wird, wenn man es mit Wasser übergiefst, langsam von diesem aufgelöst und in eine gleiche Anzahl von Atomen Benzoësäure und Acetylsäure verwandelt, während für jedes Atom dieser Säuren durch Auswechselung des Chlors gegen Sauerstoff auf Kosten des Wassers 3 Aequivalente Salzsäure entstehen.

Camphersaures Aethyloxyd mit Chlor, behandelt im Tageslichte, ist ebenfalls von Malaguti untersucht worden. Auch diese Aetherart bedarf zur Verwandlung gelinde Erwärmung, um die Einwirkung des Chlors zu beschleunigen. Es giebt damit Salzsäuregas und färbt sich gelb, aber beim stärkeren Erhitzen wird es wieder farblos. Nach dem Erkalten ist es dick und schwerflüssig. Man wäscht es zuerst mit einem schwach alkalischen Wasser und darauf mit einem schwachen Alkohol, bis es neutral geworden ist. Es wird dann in starkem Alkohol aufgelöst und die Lösung im luftleeren Raume verdunstet, wobei die neue Verbindung niederfällt, wie ein dickes Oel, von dem die Mutterlauge vor dem Trocknen abgegossen wird.

Der ausgefällte ölähnliche Körper ist farblos, riecht angenehm, schmeckt anfangs wenig und nachher anhaltend bitter, und hat ein specif. Gewicht von 1,386 bei + 14°. Bei der Destillation wird er zersetzt. In Wasser ist er unlöslich, aber auflöslich in Alkohol und in Aether. Er besteht, nach Malaguti's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	42	42,699
Wasserstoff	60	5,067
Chlor	12	35,994
Sauerstoff	12	16,240

Atomgewicht = 7389,12. $(2\,C^4H^6O^3 + C^4H^6Cl^6) + (2\,C^{10}H^{14}O^3$

$+ C^{10}H^{14}Cl^{6}) = \ddot{A}c^{2}Ac€l^{3} + \ddot{C}a^{2}Ca€l^{3}$, d. h. er besteht aus 1 At. Acetyl-Biaci-Chlorid und 1 At. Camphoryl-Biaci-Chlorid. Er wird aus 3 At. camphersaurem Aethyloxyd gebildet. Kalihydrat in Wasser wirkt schwierig darauf, durch eine Lösung davon in Alkohol wird es sogleich zersetzt in 3 At. acetylsaures und 3 At. camphersaures Kali und 6 At. Chlorkalium.

Sitinsaures Aethyloxyd mit Chlor, im Tageslichte, ist gleichfalls von Malaguti untersucht worden. Das Resultat davon ist merkwürdig wegen der Hervorbringung einer neuen Säure, der *Chlorsitinsäure*.

Sitinsaures Aethyloxyd absorbirt begierig Chlorgas, erhitzt sich dabei, wird gelb und entwickelt eine Menge Salzsäure. Wenn dann die Masse zuletzt die Temperatur der Luft wieder angenommen hat, so wird sie in einem offenen Gefäfse schwach erhitzt, bis sie farblos geworden ist, dann gewaschen, zuerst mit Wasser, welches mit ein wenig kohlensaurem Alkali versetzt worden ist, darauf mit reinem Wasser, und nun im luftleeren Raume getrocknet.

Sie ist eine syrupdicke Masse, riecht nicht unangenehm, schmeckt aber unangenehm bitter, und hat 1,2192 specif. Gewicht bei + 16°,5. Sie ist nicht flüchtig, sondern sie wird zersetzt, ehe sie anfängt zu kochen, wobei sie schwarz wird und Salzsäuregas entwickelt. Sie ist unlöslich in Wasser, aber sie löst sich in 15 bis 16 Theilen Alkohol. Sie besteht, nach Malaguti's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	54	37,560
Wasserstoff .	84	4,853
Chlor . . .	24	49,254
Sauerstoff . .	9	8,333

Atomgewicht = 10800,00. Sie hat sich aus 3 At. sitinsaurem Aethyloxyd gebildet. 12 Aequivalente Wasserstoff sind aus dem Aethyloxyd und 12 aus der Sitinsäure ausgewechselt worden. Aus dem Aethyloxyd ist dadurch dasselbe Product entstanden, wie wenn es für sich mit Chlor behandelt wird, nämlich von 3 At. Aethyloxyd ist 1 At. Acetyl-Aci-Bichlorid gebildet, und aus der Sitinsäure 3 At. wasserfreie Chlorsitinsäure, welche mit einander in Verbindung getreten sind. Die Säure kann *Acetyl-Aci-Bichlorid-Chlorsitinsäure* genannt wer-

den, und die Formel für ihre Zusammensetzung wird $(C^4H^6O^3 + 2C^4H^6Cl^3) + 3(C^{14}H^{22}Cl^4O^2)$.

Wird sie mit einer Lösung von Kalihydrat in Wasser übergossen und damit stehen gelassen, so löst sie sich nach einigen Tagen ganz darin auf. Von 1 At. der Verbindung und 12 At. Kali entstehen 3 At. acetylsaures und 3 At. chlorsitinsaures Kali, und aufserdem 6 At. Chlorkalium.

Chlorsitinsäure wird aus der so erhaltenen Lösung niedergeschlagen, wenn man das Kali darin schwach mit einer stärkeren Säure übersättigt, in Gestalt einer ölähnlichen Flüssigkeit, welche gewöhnlich etwas gefärbt ist, die aber, wenn man sie nach dem Waschen mit Wasser in einer Lösung von kohlensaurem Natron auflöst und die Lösung zur Wegnahme der Farbe mit Thierkohle behandelt, farblos wieder ausgefällt werden kann.

Sie ist ein ziemlich leichtflüssiges Liquidum, geruchlos, schmeckt unangenehm, wird bei ihrer Destillation zerstört und röthet Lackmuspapier. Sie ist eine wasserhaltige Säure und besteht, nach Malaguti's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	14	44,040
Wasserstoff	24	6,271
Chlor	4	37,126
Sauerstoff	3	12,563

Atomgewicht = 2388,00 . $\dot{H} + C^{14}H^{22}Cl^4O^2$. Der Wassergehalt beträgt 4,71 Proc. Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist = 2275,52. Sie bildet eigenthümliche Salze mit Basen, die aber nicht genauer studirt wurden.

Schwefeläthyl mit Chlor ist von Regnault studirt worden. Das Schwefeläthyl wird in einen Ballon gebracht und dieser allmälig mit trockenem Chlorgas angefüllt, weil es sich entzündet, wenn man es in einen damit schon gefüllten Ballon bringt. Der Ballon muss das Chlorgas im Ueberschuss enthalten können. Wenn dann dadurch die Luft ganz ausgetrieben ist, wird der Ballon verschlossen und allmälig in immer stärkeres Licht gebracht, bis alle Einwirkung beendigt ist. Dabei bildet sich ein gelb gefärbtes Oel, welches anhaltend unerträglich riecht, 1,673 specif. Gewicht bei + 24° und + 160° Siedepunkt hat. Aber es zersetzt sich beim Kochen. Regnault's Analyse stimmt ziemlich mit folgenden Atomzahlen überein:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	4	13,140
Wasserstoff .	2	0,546
Chlor . . .	8	77,536
Schwefel . .	1	8,778

Atomgewicht = 2286,83. So lange keine Versuche über die Verwandlungen dieses Körpers und über die Producte davon angestellt worden sind, kann nicht beurtheilt werden, wie die Bestandtheile darin zusammengepaart sind. Es kann eben so gut durch $C^2H^2S + 2C\text{Gl}^2$, wie durch $S\text{Gl}^2 + C^4H^2\text{Gl}^2$ und durch $S\text{Gl} + 2C\text{Gl} + C^2H^2\text{Gl}$ dargestellt werden, und nur Versuche können entscheiden, nach welcher von diesen Formeln es sich theilt.

Aethylchlorür mit Chlor. Laurent fand, dass sich Aethylchlorür, wenn man es flüssig im Tageslichte in Chlorgas bringt, entzündet. Im Dunkeln verwandelt es sich dagegen sehr rasch dadurch in Oxalchlorid = GGl^3.

Regnault suchte diese totale Verwandlung auf die Weise zu vermeiden, dass er Aethylchlorürgas und Chlorgas in einem Glasballon zusammentreten liefs. Dieser hatte an zwei entgegengesetzten Seiten Oeffnungen, durch welche die Röhren geführt wurden, aus denen die Gase einströmten. Der Ballon war ferner im Boden mit einer Röhre versehen, durch welche das Product der Verwandlung in eine Flasche hinabfloss, welche zwei Hälse hatte, wovon der eine mit einem Ableitungsrohre für den Ueberschuss an Gas verbunden war, welches das Gas in eine mit Wasser gefüllte, aufsen mit Wasser und Eis umgebene Flasche führte. Wird das Aethylchlorürgas im Ueberschuss hineingeleitet, so wird nur 1 Aequivalent Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt. Aber die Veränderung beginnt nicht eher, als im unmittelbaren Sonnenschein; hat sie dann angefangen, so bedarf sie das Sonnenlicht nicht mehr, weil sie dann im Tageslichte fortschreitet, selbst nach Sonnen-Untergang. Die Operation geschieht dann so rasch, dass man in 5 bis 6 Stunden 280 bis 300 Gramme von dem Verwandlungsproducte erhalten kann.

In der Flasche, in welche das untere Rohr des Ballons führt, condensirt sich, aufser dem beabsichtigten Producte, alles, was mehr Wasserstoff ausgewechselt hat, weil dies weniger flüchtig ist. Unter dem Wasser der zweiten Flasche sammelt sich das

reinere Product an. Man vermischt sie nicht, weil man nicht sicher ist, sie vollständig durch Destillation zu trennen. Sie werden mit Wasser wohl ausgewaschen und beide für sich destillirt, wobei man nicht die ersten Tropfen aufsammelt, weil diese Aethylchlorür enthalten, auch treibt man die Destillation nicht bis zu Ende. Von dem, was sich in der ersten Flasche angesammelt hat, lässt man am meisten in der Retorte zurück. Dann können die beiden Destillate vermischt und über ungelöschtem Kalk rectificirt werden, um Salzsäure und Wasser davon abzuscheiden.

Die neue Verbindung ist ein farbloses Liquidum, leichtflüssig und ätherähnlich, hat vollkommen den Geruch des Aethylchlorürs, schmeckt süſslich und pfefferartig, hat 1,174 specif. Gewicht bei + 17° und siedet bei + 64°. Sie löst sich in Alkohol und in Aether auf und besteht, nach Regnault's Analyse, aus:

	Atome.		Procente.
Kohlenstoff .	2	4	24,292
Wasserstoff .	4	8	4,036
Chlor . . .	2	4	71,672

Atomgewicht entweder 618,48 oder 1236,96 . C^2H^4Cl oder $C^4H^8Cl^2$. Welche von diesen Formeln die richtige Zusammensetzung ausweist, ist nicht möglich sicher zu entscheiden. Nach der ersteren ist sie isomerisch mit Elaylchlorür und nach der letzteren ein Bichlorür vom Aetherol. Aber sie ist nicht identisch mit Elaylchlorür, wie wir bei der Beschreibung von diesem sehen werden, da sie ein niedrigeres specifisches Gewicht hat und einen um 18,4 niedrigeren Siedepunkt wie dieses. Regnault betrachtet sie als $C^4H^8Cl^2$, aber Bichlorüre von diesen Radicalen sind, wenn auch nicht unmöglich, doch nicht gewöhnlich, und Regnault fand das specifische Gewicht in Gasform vollkommen übereinstimmend mit dem des Elaylchlorürs. Wir müssen es also bis auf Weiteres unentschieden lassen, ob es ein *Paraelaylchlorür* = C^2H^4Cl, oder ein *Aetherol-Bichlorür* oder *Aetherolchlorid* = $C^4H^8Cl^2$ ist.

Es wird nicht durch in Alkohol aufgelöstes Kali zersetzt, und es kann mit dem Alkohol davon abdestillirt oder durch Wasser unverändert wieder ausgefällt werden. Eben so kann man es über Kalium destilliren, ohne dass dieses seinen Glanz verliert. Das Elaylchlorür wird auf beide Weisen zersetzt.

Wird diese problematische Chlorverbindung im unmittelbaren Sonnenlichte der Einwirkung von Chlor ausgesetzt, so verwandelt sie sich in eine eigenthümliche Modification von Acetylsuperchlorid, d. h. in Para-Acetylsuperchlorid, welches bereits Thl. I. S. 712 beschrieben worden ist.

Regnault hat versucht, einen noch weiteren Austausch von Wasserstoff gegen Chlor hervorzubringen, indem er es mehrere Tage lang im Sonnenschein und unter einer Decke von Wasser der Einwirkung eines Stromes von Chlorgas aussetzte, und dann das weniger chlorhaltige Product von dem chlorhaltigeren durch Destillation trennte, wobei das erstere in einer niedrigeren Temperatur als das letztere überging. Aber diese beschwerlichen Versuche gaben dennoch immer ein weniger zuverlässiges Resultat, dadurch, dass bei der Destillation das weniger flüchtige mit dem flüchtigeren abdunstete, wie ein flüchtiges Oel mit den Wasserdämpfen. Ich habe schon Thl. I. S. 691 ein solches Product unter dem Namen Paraformylsuperchlorür angeführt. Den weniger flüchtigen Theil, welcher offenbar Oxalchlorid enthielt, 1,604 specifisches Gewicht und + 140° Siedepunkt hatte, hielt Regnault für $C^4H^2Cl^{10} = C^2H^2Cl^2 + CCl^3$. Er gab jedoch zu viel Wasserstoff und zu wenig Kohlenstoff bei der Analyse, so dass er offenbar ein Gemenge war. Sein specif. Gewicht in Gasform = 6,974 stimmt mit einer Condensation der Grundstoffe zu 4 Vol. überein und beweist nicht, dass die gemengten Körper eine gleiche Condensation haben. Das Endproduct ist, wie schon im Anfange bemerkt wurde, von 1 At. Aethylchlorür 2 At. Oxalchlorid.

2. Elayl und seine Verbindungen.

Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass, wenn der Alkohol durch Schwefelsäure bei + 140° katalysirt wird, sich $C^4H^{12}O^2$ theilt in 1 Atom Aethyloxyd, $C^4H^{10}O$, und 1 Atom Wasser. Geschieht dagegen die Katalyse bei + 165°, so trennen sich die Bestandtheile des Alkohols in 2 At. Elayl, C^2H^4, und in 2 At. Wasser. Das Elayl bildet ein beständiges Gas, welches früher *ölbildendes Gas* genannt wurde, wegen seiner Eigenschaft, sich mit Chlor zu einem ölförmigen Liquidum zu

condensiren. Den Namen *Elayl* hat es von *ἔλαιον*, Oel, um damit an den ihm zuerst gegebenen Namen zu erinnern. Dieser Körper ist schon als eine der einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff Thl. I. S. 295 angeführt worden, mit besonderer Hinweisung auf diesen Ort hier, wo er als Radical verschiedener ätherartiger Verbindungen betrachtet werden soll *).

Ich habe an dem angeführten Orte auch schon Mitscherlich's einfache und sinnreiche Methode mitgetheilt, um den Alkohol in Elayl und in Wasser zu theilen, ohne andere Nebenproducte und ohne dass sich die Schwefelsäure dabei färbt, blofs dadurch, dass die Temperatur nicht + 170° zu nahe kommt.

Ist diese Temperatur überstiegen, so färbt sich die Schwefelsäure so, dass sie zuletzt schwarz wird, und das Elaylgas, welches dann erhalten wird, ist mit Kohlensäuregas und nachher mit schwefligsaurem Gas vermischt, welche jedoch durch Schütteln des Gases mit Kalkmilch so abgeschieden werden können, dass reines Elaylgas übrig bleibt. In einer noch höheren Temperatur mischt sich auch Kohlenoxydgas ein, welches nicht daraus abgeschieden werden kann, welches aber nach der Condensation des Gases mit Chlor gasförmig übrig bleibt. Ist die Temperatur auf einen gewissen höheren Grad gestiegen, so kommt fast kein Elaylgas, sondern nur ein Gemenge von Kohlenoxydgas und schwefligsaurem Gas.

Diese Resultate stellen sich ein, wenn man nach der ältesten Bereitungsmethode des Elaylgases 1 Thl. Alkohol mit 4 Thln. Schwefelsäure destillirt. Dabei erhält man auch nur das zuerst gebildete Gas in einem solchen Zustande, dass es gereinigt werden kann. Was darauf folgt und mit Kohlenoxydgas verunreinigt ist, ist unmöglich zu reinigen. Wird dagegen das Gas nach Mitscherlich's Methode bereitet, so enthält es weder Kohlensäure, schweflige Säure, noch Kohlenoxydgas, aber ein wenig Wasser, Alkohol und Aether darin abge-

*) Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieses Elayl den Kohlenstoff in Gestalt von Oxalyl enthält, und dass es eine Verbindung von C H̶ giebt, worin der Kohlenstoff in demselben Zustande ist, wie in der Kohlensäure. Aber wenn diese Verbindung wirklich schon hervorgebracht worden ist bei chemischen Versuchen, so kann sie mit Elayl verwechselt worden sein. Vielleicht ist die Entdeckung ihres Bestehens noch zu machen.

dunstet, welche man auf die Weise daraus wegnimmt, dass man das Gas durch zwei Uförmige Röhren leitet, von denen die erste Stücke von Bimstein enthält, vorher eingetaucht in concentrirte Schwefelsäure, und die zweite Stücke von festem Kalihydrat, wodurch jene Beimengungen condensirt werden. Das Gas wird dann über Quecksilber aufgefangen, wenn man es wasserfrei haben will, sonst über ausgekochtem Wasser.

Hat man ein mit Kohlenoxydgas gemengtes Elaylgas, so kann Baumöl das letztere daraus aufnehmen, mit Zurücklassung des Kohlenoxydgases. Aber das Oel nimmt das Gas nicht vollständig aus diesem auf, und es absorbirt auch ein wenig Kohlenoxydgas. Wird das Oel dann erhitzt, so giebt es das Gas wieder ab, zwar reiner als vorher, aber doch nicht völlig rein, und diese Reinigungsmethode ist auch in der Hinsicht nicht practisch anwendbar, weil das Oel nicht viel mehr, als sein gleiches Volum, davon aufnimmt.

Das Elaylgas ist ein brennbares Gas von eigenthümlichem nicht angenehmem Geruch, wenn es richtig frei von Aether ist, im entgegengesetzten Falle riecht es nach diesem. Es lässt sich, nach Faraday's Versuchen, condensiren bei —100° zu einem farblosen Liquidum, welches noch nicht bei —115° feste Form annimmt. Berührt es Harz oder den Kitt der Metallfassung am Apparat, so werden sie erweicht und aufgelöst, wie dies von einem flüchtigen Oele geschieht. Bei —75° bedarf es 4 bis 5 Atmosphären-Druck, um in flüssiger Form erhalten zu werden, und bei —1° bedarf es dazu einen Druck von 42½ Atmosphäre. Es löst sich bis zu einem gewissen Grade in Wasser auf, wovon 100 Volumtheile 15½ Volumtheile von dem Gas aufnehmen, s. Thl. I, S. 440. Aber eine gesättigte Lösung von Kochsalz absorbirt nicht mehr als 10 Thle. davon. Wasserfreier Alkohol und wasserfreier Aether condensiren, nach Faraday, ihr doppeltes Volum Elaylgas. Alkohol von 0,833 absorbirt auf 100 Theile nur 127 Volumtheile, fette Oele 122, Terpenthinöl 250, Lavendelöl 209 und Petroleum 269 Volumtheile. Die Lösungen in Alkohol und in Aether geben, wenn man sie mit ihrem mehrfachen Volum Wasser vermischt, nur die Hälfte von dem absorbirten Gas ab, der Alkohol selbst nicht eher, als bis man das Gemisch erhitzt, das übrige Gas bleibt in der gemengten Flüssigkeit aufgelöst zurück. Das Elayl besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	2	85,7534
Wasserstoff .	4	14,2466

Atomgewicht = 175,20 . $C H^2$. Das specif. Gewicht in Gasform ist mit der Annahme, dass sich 2 Vol. Kohlengas und 4 Vol. Wasserstoffgas von 6 zu 2 Vol. condensirt haben, = 0,96804. Bei Versuchen ist es etwas höher gefunden worden, Thl. I, S. 297, weil es bei den Wägungsversuchen unbekannt war, dass das Gas, welches nach der älteren Methode bereitet wurde, Kohlenoxydgas eingemengt enthielt.

Das Elaylgas wird von wasserfreier Schwefelsäure condensirt, und bildet damit die krystallisirte Verbindung, welche schon S. 633 beschrieben wurde.

Eine Verbindung des Elayls mit Sauerstoff, entsprechend dem Aethyloxyd oder dem Aether, ist noch nicht bekannt, wiewohl eine Verbindung existirt, welche, im Fall die Deutung ihrer Zusammensetzung richtig ist, Elayloxyd enthalten muss; aber Verbindungen eines solchen Oxyds mit Säuren, welche den Verbindungen des Aethyloxyds entsprechen, sind bis jetzt noch nicht entdeckt. Dagegen giebt es Verbindungen mit Schwefel und Salzbildern, welche den Verbindungen des Aethyls mit denselben Körpern vollkommen analog sind.

Elaylchlorür, $C H^2 + Cl$, Oel des ölbildenden Gases, Huile des chimistes hollandais. Dieser Körper wurde in der ersten Zeit der sogenannten antiphlogistischen Chemie von vier holländischen Chemikern, Deimann, Trootswyk, Lauwerenburgh und Vrolich entdeckt. Er entsteht, wenn gleiche Volumen Chlorgas und absolut reines Kohlenwasserstoffgas im Maximum mit einander vermischt werden. Innerhalb weniger Augenblicke verdichten sie sich zu diesem öláhnlichen Körper. Um diese Verbindung zu bilden, bedient man sich am besten einer solchen Vorrichtung, wie bei der Bereitung des Paraelaylchlorürs, S. 823, angeführt worden ist. Der Ballon wird mit Elaylgas gefüllt und dann auf der einen Seite trockenes Chlorgas und auf der anderen Seite ein eben so grofses Volum Elaylgas hineingeleitet. Dadurch bildet sich die Verbindung in einem Ueberschuss von Elaylgas, und sie wird frei von freiem Chlor erhalten. Sie fliefst durch die Röhre des Ballons hinab in die untergesetzte Flasche, welche nun kein Ableitungsrohr für einen Ueberschuss an Gas erfordert. Man hört mit dem Einleiten des

Chlorgases auf, ehe noch alles Elaylgas condensirt worden ist. Hat man dagegen einen Ueberschuss an Chlor angewandt, so löst sich dieses in dem Chlorür auf, so dass dieses davon einen Geruch und eine gelbe Farbe bekommt. Von diesem Ueberschuss wird es durch Schütteln mit Quecksilber befreit, oder wenn man es in einer Flasche stehen lässt, welche Elaylgas enthält, welches dann von dem aufgelösten Chlorgase zu Chlorür condensirt wird.

Man kann das Elaylgas auch von flüssigem, wasserfreien Antimonsuperchlorid absorbiren lassen, und hierauf die Verbindung destilliren, wobei sie zersetzt wird und man in der Vorlage die ätherartige Flüssigkeit auf einer Verbindung derselben mit gleichzeitig übergegangenem Chlorid schwimmend erhält. In der Retorte bleibt das Metallchlorid, von dem das Elaylgas einen Theil des Chlorgehalts weggenommen hat. Durch Waschen mit Salzsäure wird das Elaylchlorür vom Antimonchlorid, und hierauf durch Wasser von Salzsäure befreit.

Wie rein man auch die Gase anwendet, so entsteht immer ein wenig Salzsäure, wenn sie nicht absolut trocken sind, durch Zersetzung des Wassers, welches sie enthalten, indem dessen Wasserstoff mit dem Chlor Salzsäure bildet, und sich ein oxydirtes Product erzeugt, das sich dem Elaylchlorür einmischt, und welches daraus isolirt werden kann, entweder durch fractionirte Destillation oder durch Anwendung von Reagentien, welche die sauerstoffhaltige Verbindung zerstören, ohne auf das Elaylchlorür einzuwirken. Diese Salzsäure-Entwickelung ist Veranlassung zu mehreren verschiedenen Ansichten über die Natur dieses Körpers gewesen. Als die analytische Kunst noch unvollkommen war, und man kleinen Umständen keine Aufmerksamkeit schenkte, gelangte man zu einer richtigen Kenntniss von der Zusammensetzung des Elaylchlorürs. Nachdem aber die Salzsäure-Entwickelung bemerkt worden war, und man sie von der Zersetzung des reinen ölbildenden Gases ableiten zu müssen glaubte, wurde man zu mehreren verschiedenen Ansichten über seine Natur geführt. Endlich wurde entdeckt, besonders von Liebig, dass dieser ölähnliche Körper eine Einmischung von jener, gleichzeitig gebildeten, sauerstoffhaltigen Verbindung enthalte. Um hiervon das Elaylchlorür rein zu bekommen, wird es so lange destillirt, bis sich sein Kochpunkt bei + 85° erhält, wobei reines Chlorür übergeht, oder es wird mit Wasser destillirt.

Wenn das Elaylchlorür bei seiner Bereitung mit diesen fremden Stoffen gemengt erhalten wird, so bekommt es eine braune Farbe, wenn man es mit kaustischem Kali oder auch mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Von dieser letzteren kann das Elaylchlorür dann rein abdestillirt werden, ohne eine andere Einmengung als ein wenig frei gewordene Salzsäure, die mit Wasser ausgezogen werden kann. Der Körper, welcher das Kali braun färbt, kann aus dem Elaylchlorür einem guten Theil nach mit Wasser ausgezogen werden.

Das Elaylchlorür bildet ein farbloses Liquidum von eigenthümlichem, ätherartigen Geruch, und süfslichem, aromatischen Geschmack. In seinen äufseren Verhältnissen ist es dem flüssigen Kohlenchlorid (CЄl, Thl. I, S. 307) so ähnlich, dass es, hinsichtlich des Geruchs und Geschmacks, kaum davon zu unterscheiden ist. Sein specif. Gewicht ist 1,247 bei + 18°; sein Kochpunkt nach Liebig bei + 82°,4, nach Dumas bei + 86° bei 0^{m},76, unter Wasser fängt es aber schon bei + 75°,66 an zu kochen. Es destillirt unverändert über, brennt mit grünlicher Flamme und dem Geruch nach Salzsäure. Von Wasser wird es beinahe nicht aufgenommen, von Alkohol und Aether aber leicht aufgelöst. Es löst Chlorgas auf, wird dadurch grünlichgelb und bekommt einen erstickenden Chlorgeruch. Das Chlor kann davon wieder abgeschieden werden, wirkt aber immer, wie wir weiter unten sehen werden, zersetzend darauf ein. Sowohl Wasser, wie Alkalien ziehen das Chlor aus, ohne das Elaylchlorür zu zersetzen. Ammoniak wirkt in flüssiger Gestalt nicht darauf ein. Nach übereinstimmenden Versuchen von Dumas, Regnault und Liebig besteht es aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	2	24,292
Wasserstoff . .	4	4,036
Chlor	2	71,672

Atomgewicht = 618,48 . $C^2H^4Cl^2$. Das specifische Gewicht in Gasform fand Gay-Lussac = 3,4484. Wenn 2 Vol. Elaylgas und 2 Vol. Chlorgas sich von 4 zu 2 Vol. verbunden haben, so wiegt es nach der Rechnung 3,4235. Aus diesem Verhältniss zwischen Elayl und Chlor zeigt es sich, dass das Aequivalentgewicht des Elayls von C^2H^4 ausgemacht werden muss, da das Chlor keine Verbindungen zu halben Aequivalenten eingeht. Möglicher wäre es, dass es C^4H^8 + 2Єl sein

könnte, aber dies ist doch nicht wahrscheinlich, weil das Chlor, so weit es bekannt ist, in diese ätherartigen Verbindungen nicht zu 2 Aequivalenten eintritt.

Das Elaylchlorür vereinigt sich mit elektropositiven Chloriden, wovon aber erst wenige studirt worden sind. Antimonsuperchlorid, $Sb\,Cl^5$, absorbirt das Elaylgas mit solcher Heftigkeit, dass, wenn das Gefäfs nicht aufsen abgekühlt wird, sich die Masse braun färbt, durch die dabei hervorgebrachte Hitze. Die gesättigte Verbindung ist fest und besteht aus $Sb\,Cl^3 + 2\,CH^2\,Cl$. Ihre Verwandlung bei der trockenen Destillation ist schon im Thl. I, S. 711 angeführt worden. Chrom-Biaci-Chlorid absorbirt das Elaylgas mit derselben Heftigkeit, aber das Elayl wird dabei durch den Sauerstoff der Chromsäure zerstört.

Verwandlungen des Elaylchlorürs. 1) Durch *höhere Temperatur.* Wird gasförmiges Elaylchlorür durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, so überzieht sich die Innenseite derselben mit Kohle, und aus dem Rohre entweicht Salzsäuregas und unverändertes Elaylgas. Das Chlor vereinigt sich dabei mit Wasserstoff zu Salzsäure, und von 2 Aequivalenten Elaylchlorür entstehen 2 At. freie Kohle, 2 Aequivalente Salzsäure und 1 Aequivalent Elayl. Ein geringer Theil von dem Elaylgase wird dabei in Kohle und in CH^4 zersetzt.

2) Durch *Kalium* wird es in gelinder Wärme in Chlorkalium und in Elaylgas zersetzt.

3) Durch *Kalihydrat* in Wasser wird es wenig verändert. Mit Kalihydrat in Alkohol zersetzt es sich schwierig; die Producte dabei sind nicht Chlorkalium und Elayloxyd, wie man a priori vermuthen sollte. Ein Atom Kalihydrat zersetzt 2 At. Elaylchlorür, und dadurch entstehen 1 At. Chlorkalium, 1 At. Wasser und 1 At. von dem flüchtigen Acetylchlorid $= C^4H^6\,Cl$, welches schon Thl. I, S. 709, angeführt worden ist. Der Sauerstoff des Kali's hat nämlich aus 2 At. Elayl, C^4H^8, ein Aequivalent Wasserstoff ausgewechselt, worauf sich C^4H^6 mit dem zweiten Chloräquivalent verbunden hat.

4) Durch *Ammoniakgas.* Lässt man gasförmiges Elaylchlorür in Ammoniakgas einströmen, so bildet sich ein starker Rauch von Salmiak, der sich niederschlägt. Das übrig bleibende Gas enthält Stickgas und eine brennbare Gasart, wahrscheinlich Elaylgas.

5) Durch *trockenes Chlorgas* wird es in Acetylsuperchlorid

(S. Thl. I, S. 711) verwandelt. Durch Chlorgas unter Wasser und im Sonnenschein giebt es, nach Mitscherlich, Salzsäure und Oxalchlorid, $\mathrm{C}\mathrm{Cl}^3$.

Elaylchlorür-Elayloxyd, Chloräthera1, ist von d'Arcet entdeckt worden, und ist die Verbindung, welche bei der Darstellung des Elaylchlorürs durch Zersetzung des Wassers neben Salzsäure gebildet wird. Man erhält es, wenn das rohe Product von der wechselseitigen Einwirkung der Gase destillirt wird. So lange der Siedepunkt nicht + 85° übersteigt, geht nur Elaylchlorür über, das besonders aufgefangen wird. Nachdem der Siedepunkt zu steigen angefangen hat, hört bald alle Destillation auf, und fängt nicht eher wieder an, als bei + 140°, von wo er allmälig bis auf + 180° steigt, bei dem er sich dann erhält. Dann wird die Vorlage gewechselt und das, was hierauf bei + 180° destillirt, ist die neue Verbindung. Das vorher Uebergehende ist ein Gemisch von beiden.

Das Elaylchlorür-Elayloxyd beträgt zwischen ¼ und ⅕ von den erhaltenen Producten aus der Einwirkung der Gase auf einander. Es bildet eine äufserst leicht flüssige, farblose, klare Flüssigkeit, die einen eigenthümlichen, süfslichen, ätherartigen Geruch besitzt, fast wie Weinöl, aber sehr verschieden von dem des Elaylchlorürs. Es lässt sich leicht entzünden, und brennt mit grüner Flamme. Durch Wasser, Alkali und Schwefelsäure wird es zersetzt, indem sie das Oxyd zerstören und mehr oder weniger Chlorür abscheiden.

D'Arcet hat es analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	4	33,622
Wasserstoff . .	8	5,586
Chlor	2	49,602
Sauerstoff . .	1	11,190

Atomgewicht = 893,68 . $C^2H^4O + C^2H^4Cl^2$. Es verdient die Zersetzung dieser Verbindung bei der Destillation mit zweifach-acetylsaurem oder mit zweifach-succinylsaurem Kali zu versucht zu werden, in der Absicht, Elayloxyd-Verbindungen mit diesen Säuren hervorzubringen. Vielleicht glückt es auch, durch Behandlung des Gemisches mit wasserfreiem Alkohol eine solche Auswechselung hervorzubringen.

Elaylbromür ist von Serullas entdeckt und von Regnault genauer beschrieben worden. Es wird erhalten, wenn

man ölbildendes Gas von Brom bis zur Sättigung absorbiren lässt. Durch fremde Einmischungen in dem ölbildenden Gase entstehen dieselben Nebenproducte, wie beim Chlor, welche durch dieselbe Reinigungs-Methode zu entfernen sind. Das Elaylbromür bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, ätherartigen Geruch und süfslichem Geschmack, ähnlich dem Chlorür. Auf Papier macht es einen Fettfleck, der bald verschwindet. Sein specif. Gewicht ist 2,164 bei + 21°. Unter 0m,762 Druck kocht es bei + 129°,5. Zwischen — 12° und 15° schiefst es in Krystallen an, und gleicht dann dem Campher. Es ist in Wasser wenig löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Von Kalium wird es in der Kälte zersetzt, es giebt Bromkalium und ein brennbares Gas; unter Beihülfe von Wärme erfolgt aber Explosion. Eine Lösung von Kalihydrat in Wasser verändert es nicht; löst man es aber in Alkohol und setzt dann Kalihydrat hinzu, so wird es auf ähnliche Weise, wie das Elaylchlorür, zersetzt. Schwefelsäure wirkt darauf nicht. Chlorgas zersetzt es unter dem Einfluss von Sonnenlicht, die Flüssigkeit wird gelb, es entwickelt sich Salzsäure, aber es setzt sich nichts Krystallinisches ab. Es besteht nach der Rechnung aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	2	12,788
Wasserstoff . .	4	2,125
Brom	2	85,087

Atomgewicht = 1174,82 . $C^2H^4Br^2$. Sein Gas hat, nach Regnault's Versuchen, 6,485 specif. Gewicht. Wenn sich 2 Vol. Bromgas und 2 Vol. Elaylgas von 4 zu 2 Vol. condensirt haben, so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung 6,4941.

Elayljodür, ist von Faraday entdeckt und darauf von Regnault genauer untersucht worden. Faraday erhielt es auf folgende Weise: Man füllt eine Flasche mit ölbildendem Gas, bringt dann Jod hinein, verschliefst die Flasche und setzt sie den directen Strahlen der Sonne aus. Das Gas wird allmälig von dem Jod absorbirt, während sich eine krystallinische Verbindung erzeugt. Nachdem die Reaction beendigt ist, öffnet man die Flasche und giefst auf die Verbindung, welche Jod im Ueberschuss enthalten kann, eine schwache Auflösung von Kalihydrat. Das Alkali vereinigt sich mit dem freien Jod und lässt das Elayljodür ungelöst zurück. Dann wird es mit Wasser gewaschen, um es von anhängendem Alkali zu befreien.

Regnault bereitet es ohne Mitwirkung des Lichts auf folgende Weise: Man bringt Jod in einen langhalsigen Kolben, der in einem Wasserbade zwischen + 50° und + 60° erhalten wird, und leitet gut gereinigtes ölbildendes Gas hinein. Das Jod saugt das Gas ein und schmilzt, während sich oben in dem Kolben gelbe Nadeln sublimiren, die freies Jod enthalten und allmälig farblos glänzend werden, indem sie ölbildendes Gas absorbiren. Die ganze Masse wird endlich in einen gelben oder weifsen pulverförmigen Körper verwandelt, von dem man den Ueberschuss von Jod durch Kalilauge wegnimmt, wobei er farblos, beim Trocknen nachher aber leicht gelb wird.

E. Kopp bereitet es aus Aethyljodür, welches dampfförmig durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet wird: Dabei verwandelt es sich in brennbare Gase, welche, wenn man sie durch eine stark abgekühlte Vorlage leitet, einen rothbraunen, krystallisirten Körper absetzen, welcher Elayljodür ist, gefärbt durch freies Jod, welches durch Kochen mit Kalihydrat ausgezogen werden kann. Die Gase von jedem Atom Aethyljodür werden von gleichen Volumen Elaylgas und Wasserstoffgas ausgemacht.

Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Elayljodür wird bis zur Sättigung in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus es beim Erkalten in langen, biegsamen, glänzenden, etwas gelblichen Nadeln anschiefst, welche nach dem Auspressen allmälig ihre Farbe in der Luft verlieren. Das Elayljodür hat einen durchdringenden ätherartigen Geruch, der Kopfweh verursacht, und sein Geschmack ist süfslich. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität. Sein specif. Gewicht ist, nach E. Kopp, = 2,70. Es schmilzt bei + 70° zu einem gelblichen Liquidum, und erstarrt dann beim Erkalten zu einer aus Nadeln verwebten Masse. Das Elayljodür kann in einer Atmosphäre von ölbildendem Gas sublimirt werden, aber sowohl in der Luft als im luftleeren Raume wird es bei + 85° zersetzt. Auch ohne Mitwirkung von Wärme zersetzt es sich allmälig, besonders wenn es vom Licht getroffen wird, und wird dabei gelb. Beim Erhitzen in der Luft oder im luftleeren Raume werden die Bestandtheile gänzlich geschieden; in der Luft bekommt man Jodgas, Wasserstoffgas und Kohle bleibt zurück. Es ist schwierig anzuzünden und verlöscht bald; es lässt sich leicht zu Pulver zerreiben, wird nicht von Wasser aufgelöst,

aber leicht von Alkohol und Aether, woraus es wieder anschiefst, dabei aber leicht gelb wird, besonders aus der Lösung in Aether. Die Lösung in Alkohol schmeckt erst süfslich, aber hierauf scharf und kratzend. Es besteht, nach E. Kopp's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	2	8,531
Wasserstoff . .	4	1,417
Jod	2	90,052

Atomgewicht = 1761,19 . $C^2H^4J^2$. Es ist also klar, dass es aus 1 At. Aethyljodür auf die Weise entsteht, dass dieses, $C^4H^{10}I$, sich in einer gewissen Temperatur in C^2H^4I und in 1 At. Elayl und 2 At. Wasserstoff, welche Gasform annehmen, theilt.

Das Elayljodür giebt, nach E. Kopp, eine krystallisirte Verbindung mit Quecksilbercyanid, welche erhalten wird, wenn man beide zusammen in warmem Alkohol auflöst. Aus dieser Lösung schiefst dann beim Erkalten die Verbindung in weifsen Nadeln an, welche aus $HgCy + 2C^2H^4I$ bestehen. Die Verbindung schmilzt bei $+ 80^0$, ohne dabei zersetzt zu werden.

Verwandlungen. Chlor und Brom treiben daraus das Jod aus und bilden die entsprechenden Chlor- und Brom-Verbindungen und Chlor- oder Bromjod. Schwefelsäure löst es nicht auf, werden sie aber zusammen erhitzt, so bilden sich Jodgas und ein brennbares Gas. Kalium zersetzt es in der Kälte. Verdünntes Kalihydrat wirkt nicht darauf in der Kälte, von concentrirtem wird es aber zersetzt, obgleich langsam. Seine Lösung in Alkohol wird durch Kalihydrat zersetzt, dabei entsteht Jodkalium und Elaylgas, aber der gröfste Theil wird in Acetyljodid, C^4H^6I, verwandelt, dasselbe auf andere Weise hervorgebrachte Jodid, das schon Thl. I, S. 720 angeführt wurde. Wird die Lösung destillirt, so geht Acetyljodid mit dem Alkohol schon im Anfange der Destillation über, und kann aus dem Destillate durch Wasser abgeschieden werden. Zu den Thl. I, S. 720 nach Regnault angeführten Angaben können hier noch spätere von Kopp hinzugefügt werden, nach welchen es eine farblose, ölähnliche Flüssigkeit ist, welche knoblauchartig riecht, 1,98 specif. Gewicht und $+ 56^0$ Siedepunkt hat. Sie ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in

Alkohol und in Aether. Schwefelsäure, verdünnte Salpetersäure und Salzsäure greifen sie nicht an, aber von concentrirter Salpetersäure wird sie zersetzt.

Schwefelelayl. Das Elayl lässt sich, nach Löwig und Weidmann, in mehreren Verhältnissen mit Schwefel vereinigen, welche entstehen, wenn man Elaylchlorür in Alkohol mit verschiedenen Schwefelungsstufen von Kalium zersetzt, wobei dieses seinen Schwefel gegen Chlor auswechselt.

Elaylsulfuret, C^2H^4S, wird erhalten, wenn man eine Lösung von Elaylchlorür auf das erste Schwefelkalium, $\acute{K}$, giefst, in einer Flasche, welche dann verschlossen wird. Die Lösung wird bald darauf hochroth, dadurch, dass eine Verbindung von Schwefelkalium mit Schwefelelayl entsteht, entsprechend der, welche wir zwischen Schwefelkalium und Schwefeläthyl kennen gelernt haben. Die klare Lösung wird dann abgegossen und der Luft ausgesetzt stehen gelassen, wobei die rothe Farbe verschwindet, das Schwefelkalium sich in schwefligsaures Kali verwandelt und das Schwefelelayl sich in Gestalt eines weifsen Pulvers abscheidet. Selbst wenn das Schwefelkalium ein wenig $\overset{\prime\prime}{K}$ enthielt, so erhält man das Schwefelelayl rein, wenn die Lösung filtrirt wird, sobald die Farbe in eine gelbe übergegangen ist. Zögert man damit, so kann man es leicht mit freiem Schwefel gemengt erhalten. Ueber die Eigenschaften des Schwefelelayls ist weiter nichts angegeben worden, als dass es ein schneeweifses Pulver ist. Nach ihrer Analyse besteht es aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	2	39,963
Wasserstoff . .	4	6,639
Schwefel . . .	1	53,398

Atomgewicht: 375,95 . C^2H^4S.

Elayl-Bisulfuret, $C^2H^4S^2$, wird auf dieselbe Weise erhalten, aber mit Anwendung von Kalium-Bisulfuret, und mit der Abänderung, dass die Lösung fortwährend in einer verschlossenen Flasche erhalten werden muss. Der Austausch geschieht langsam und ist erst nach 12 bis 14 Tagen beendigt. Das Elayl-Bisulfuret, welches sich dann ausgefällt hat, wird mit Wasser gut ausgewaschen.

Es ist ein äufserst feines, schwach gelbliches Pulver, welches eigenthümlich süfslich riecht und einige Grade über + 100° schmilzt. In stärkerer Hitze kommt es in's Sieden, wobei ein gelbes schwefelhaltiges Liquidum überdestillirt, und eine schwefelhaltige Kohle zurückbleibt. Es kann angezündet werden und verbrennt dann mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Es ist unlöslich in Wasser und in Alkohol, und es können diese davon abdestillirt werden. Kaustisches Kali löst im Sieden sehr wenig davon auf und das Aufgelöste scheidet sich beim Erkalten unverändert wieder ab. Nach der Analyse derselben Chemiker besteht es aus:

	Atome.	Procente
Kohlenstoff . .	2	26,052
Wasserstoff . .	4	4,328
Schwefel . . .	2	69,620

Atomgewicht: 576,70.

Elayl-Quinquesulfuret, $C^2H^4S^5$, wird auf ähnliche Weise mit Anwendung von KS^5 erhalten. Es schlägt sich allmälig in Gestalt von coagulirtem Eiweifs nieder. Bei der Einwirkung der Lösung des Elaylchlorürs auf das KS^5 färbt sich die Flüssigkeit nicht roth, weil die beiden Sulfurete keine Verbindung eingehen, aber mit KS^3 wird die Flüssigkeit dadurch roth, dass eine Verbindung von Elaylsulfuret mit KS gebildet wird, während zugleich Elayl-Quinquesulfuret entsteht.

Das Elayl-Quinquesulfuret bildet eine gelbliche Masse, welche mit Wasser wohl ausgewaschen und dann im Wasserbade getrocknet wird, wobei es erweicht und zusammensintert, dunkler gelb, glänzend und elastisch wie Kautschuck wird. Beim stärkeren Erhitzen giebt es denselben stechenden und die Augen reizenden Geruch, wie das Quinquesulfuret des Wasserstoffs. Es schmilzt erst über + 100° und wird wenige Grade darüber zersetzt mit denselben Producten, wie das Bisulfuret. Es ist vollkommen unlöslich in siedendem kaustischen Kali, und es besteht, nach Löwig's und Weidmann's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	2	12,744
Wasserstoff . .	4	2,117
Schwefel . . .	5	85,139

Atomgewicht: 1178,95 . $C^2H^4S^5$.

Elayl-Sulfhydrat. Löwig und Weidmann haben auch diese Verbindung hervorzubringen gesücht, dadurch, dass sie Kalium-Sulfhydrat und Elaylchlorür zusammen in Alkohol auflösten und die Lösung destillirten. Dabei bildete sich Elayl-Sulfhydrat, welches dem Alkohol folgte, aber nicht daraus durch Wasser abgeschieden werden konnte. Durch Chlorcalcium es daraus abzuscheiden, wurde nicht versucht. Aus dem mit Wasser vermischten Destillate schied sich in Berührung mit der Luft allmälig Elayl-Bisulfuret dadurch ab, dass sich der Wasserstoff in dem Wasserstoffsulfid oxydirte zu Wasser. Das Destillat enthielt aufserdem freies Wasserstoffsulfid. Als dieses durch eine Lösung von acetylsaurem Bleioxyd zersetzt wurde, so lange hinzugesetzt, als noch ein schwarzer Niederschlag erfolgte, so enthielt die davon abfiltrirte Flüssigkeit das Elayl-Sulfhydrat in mit Wasser gemengtem Alkohol aufgelöst. Durch Vermischung dieser Lösung mit Metallsalzen schlugen sich Verbindungen von Schwefelmetallen mit Schwefelelayl nieder, ganz so, wie dies mit den entsprechenden Aethylverbindungen der Fall ist. Löwig und Weidmann analysirten die Bleiverbindung, woraus sich sicher berechnen lässt, dass das Elayl-Sulfhydrat besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	2	38,679
Wasserstoff . .	6	9,639
Schwefel . . .	2	51,682

Atomgewicht: 388,43 . $C^2H^4S + H^2S$.

Die durch Fällung hervorgebrachten Verbindungen von Schwefelelayl mit Schwefelmetallen waren folgende: Eisenchlorid gab einen grünen, acetylsaures Bleioxyd einen schwefelgelben, in der Luft allmälig weifs werdenden, schwefelsaures Kupferoxyd einen blauen, salpetersaures Silberoxyd, Platinchlorid und Goldchlorid einen gelben Niederschlag.

Die Alkoholflüssigkeit, von der das Elayl-Sulfhydrat abdestillirt worden war, setzte bei fortgesetzter Destillation ein ölartiges Liquidum ab, welches beim Erkalten erstarrte. Dasselbe Liquidum wird erhalten, wenn man ein Gemenge von Elaylchlorür und Elaylchlorür-Elayloxyd mit Alkohol und Einfach-Schwefelkalium destillirt. Aber es geht mit dem Alkohol nur ein geringer Theil davon über, welcher daraus durch Wasser

gefällt wird. Der Rest wird erhalten, wenn man den Rückstand in der Retorte mit Wasser destillirt.

Sowohl das, was aus dem Alkohol durch Wasser abgeschieden ist, als auch was mit dem Wasser überdestillirt, erstarrt beim Erkalten zu einer gelbweifsen Masse, die bei + 100° schmilzt. Sie ist spröde, lässt sich nicht in trockener Form destilliren, sondern wird dabei zersetzt. In ihrer Zusammensetzung ist sie dem Elaylchlorür-Elayloxyd ähnlich, sie besteht aus 1 At. Elayl-Bisulfuret und 1 At. Elayl-Sulfhydrat. Sie fanden sie zusammengesetzt aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	4	25,773
Wasserstoff . .	10	5,352
Schwefel . .	4	68,875

Atomgewicht: 1165,88 . $C^2H^4S^2 + (C^2H^4S + H^2S)$.

Schwefelelayl-Schwefelsäure. Wird eine der vorhergehenden Schwefelelayl-Verbindungen mit Salpetersäure behandelt, so entsteht eine gepaarte Schwefelsäure, welche von Löwig und Weidmann entdeckt und *Schwefeläthерin-Schwefelsäure* genannt worden ist.

Man löst das Schwefelelayl in der Wärme in verdünnter Salpetersäure auf und verdunstet die Lösung im Wasserbade, bis keine Dämpfe von Salpetersäure mehr hervorgebracht werden. Der Rückstand wird in Wasser aufgelöst und diese Lösung auf ähnliche Weise verdunstet, bis sie nicht mehr nach Salpetersäure riecht, und dieses wird so lange wiederholt, bis man beim Verdunsten keinen Geruch nach Salpetersäure mehr bemerkt, wozu es erforderlich ist, sie auf diese Weise vier- bis fünfmal aufzulösen und abzudunsten. Der Rückstand wird dann von der neuen Säure ausgemacht, gemengt mit Schwefelsäure. Man löst ihn in Wasser auf, sättigt die Lösung mit kohlensaurem Baryt, filtrirt den gebildeten schwefelsauren Baryt ab, und verdunstet die Lösung des neuen Barytsalzes zur Krystallisation. Das Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt, in Wasser aufgelöst, die Baryterde genau durch Schwefelsäure ausgefällt und die Flüssigkeit filtrirt, worauf sie beim Verdunsten die Schwefelelayl-Schwefelsäure krystallisirt giebt.

Sie bildet schöne, farblose Krystalle, deren Form nicht beschrieben ist, schmeckt scharf sauer, löst sich leicht in Wasser und wird nicht in ihrer Lösung durch Kochen zersetzt.

Sie ist nicht flüchtig und wird bei der trockenen Destillation zersetzt. Nach der Analyse des Barytsalzes kann die Analyse der wasserhaltigen Säure berechnet werden zu:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	4	10,812
Wasserstoff .	12	2,694
Schwefel . .	5	36,118
Sauerstoff . .	14	50,376

Atomgewicht = 2779,11 . $(C^2H^4S + C^2H^4\ddot{S}^2) + 2\dot{H}\ddot{S}$. Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist = 2554,15. Der Gehalt von 2 At. Wasser beträgt 8,214 Proc. Der Paarling dieser Säure besteht aus einer Verbindung von 1 At. Schwefelelayl mit 1 At. $C^2H^4\ddot{S}^2$, was gerade die Hälfte von dem ausmacht, was wir im Vorhergehenden, S. 631, vierfach-schwefelsaures Aetherol = $C^4H^8\ddot{S}^4$ genannt haben, und was auszuweisen scheint, dass dieses letztere eigentlich nichts Anderes ist, als $2C^2H^4\ddot{S}^2$. Die gepaarte Schwefelsäure sättigt 2 At. Basis und vielleicht ist sie eine Doppelsäure, zusammengesetzt aus zwei gepaarten Säuren: $\dot{H}\ddot{S} + C^2H^4S$ und $\dot{H}\ddot{S} + C^2H^4\ddot{S}^2$. Löwig und Weidmann vertheidigten ihre Beurtheilung der Zusammensetzung dieser Säure dadurch, dass sie das Atomgewicht nur halb so grofs annahmen, wodurch sie $2\frac{1}{2}$ At. Schwefel in 1 At. von der Säure bekamen, was nicht angenommen werden kann.

Die Salze dieser Säure scheinen, gleichwie es mit den Salzen von gepaarten Schwefelsäuren im Allgemeinen der Fall ist, in Wasser leicht löslich zu sein und mit neutralen Metallsalzen keine Niederschläge zu geben. Nur ein einziges ist davon analysirt worden:

Schwefelelayl-schwefelsaure Baryterde, $2\dot{Ba}\ddot{S} + (C^2H^4S + C^2H^4\ddot{S}^2) + 2\dot{H}$, schiefst in weifsen Krystallen an, deren Form nicht angegeben wird. Bei + 140° verliert es weder Wasser, noch zersetzt es sich, aber in höherer Temperatur giebt es zuerst sein Wasser ab und wird dann unmittelbar darauf zersetzt, mit Entwickelung von schwefliger Säure und brenzlichen Producten, welche sowohl Schwefel als auch Schwefelsäure enthalten. In der Retorte bleibt mit Kohle gemengter schwefelsaurer Baryt zurück.

Verbindungen von Elayl mit anderen Körpern. Das Elayl lässt sich mit sehr wenigen Körpern direct vereinigen, aber es bildet doch mehrere Verbindungen in statu nascenti. Vor

allen hat es ein grofses Vereinigungsstreben zu Platin und Platinverbindungen. Wird eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Platinoxyd (erhalten durch Oxydation von Schwefelplatin mit Salpetersäure) mit Alkohol vermischt und sich selbst überlassen, so nimmt sie allmälig eine dunkle Farbe an und setzt ein äufserst feines schwarzes Pulver ab; und nachdem es sich abzusetzen aufgehört hat, ist die Flüssigkeit farblos. Erhitzt man sie zum Kochen, so erscheint der Niederschlag in Kurzem und bildet schwarze Flocken. Die überstehende Flüssigkeit enthält zweifach-schwefelsaures Aethyloxyd. Der schwarze Niederschlag enthält reducirtes Platin, der Sauerstoff des Oxyds hat in dem Alkohol Aldehyd, acetylsaures Aethyloxyd, kurz die Producte hervorgebracht, die bei der Zersetzung des Alkohols durch oxydirende Körper gebildet werden.

Diese Einwirkung zwischen schwefelsaurem Platinoxyd und Alkohol wurde zuerst von Edmund Davy studirt, der jedoch dabei hauptsächlich seine Aufmerksamkeit auf den Platinniederschlag richtete, der einerseits in einem ungewöhnlichen Grade mit der katalytischen Kraft des fein vertheilten Platins ausgestattet ist, andererseits dazu noch die unerwartete Eigenschaft besitzt, beim Erhitzen für sich mit einer Art Explosion und röthlicher Flamme abzubrennen und ein graues Pulver von metallischem Platin zurückzulassen. Durch eine nicht sehr vollkommene Analyse wurde E. Davy zu dem Resultat geführt, dass der schwarze Niederschlag, aufser 96,25 Proc. Platin, eine detonirende Verbindung enthält, deren Natur sich in Folgendem herausstellen wird.

Spätere Versuche von Zeise zeigten, dass ein eben so beschaffenes Platinpräparat erhalten wird, wenn man fein pulverisirtes Platinchlorür mit Alkohol von 0,823 kocht, bis das Chlorür zerstört ist. Das Chlor verwandelt sich in Salzsäure, durch welche die Flüssigkeit sauer wird und den Geruch nach Aether annimmt, ohne dass jedoch solcher daraus mit Wasser abgeschieden werden kann.

Das Chlor in dem Salze hat dabei auf den Alkohol, wie freies Chlor, eingewirkt, es haben sich Salzsäure, Aldehyd und andere Producte gebildet und das Platin bleibt metallisch, aber, wie wir bald sehen werden, mit Bestandtheilen vom Alkohol verbunden, zurück. Diese Bestandtheile aus dem Alkohol sind ein Kohlenwasserstoff, über dessen eigentliche Natur die An-

sichten verschieden sind. Zeise selbst hält ihn für Aetherol, C^4C^8, den Körper, welchen wir S. 624 mit zweifach-schwefelsaurem Aethyloxyd zu einem ätherartigen, neutralen Körper verbunden gesehen haben. Geht man aber von der Menge aus, die davon in die Verbindung mit Platinchlorür eingeht, so ist sein Atomgewicht nur halb so grofs, als das des Aetherols, d. h., es ist Elayl, C^2H^4. Theoretische Betrachtungen von Liebig dagegen stellen ihn als Acetyl, C^2H^3, dar, und wiewohl diese Ansicht bis jetzt nicht durch die Analysen gerechtfertigt wird, so hat sie doch dadurch ein gewisses Gewicht, dass das Acetyl ein elektronegatives Radical ist, gleich wie Schwefel, Phosphor u. s. w., und daher eben so gut, wie diese, Verbindungen mit Metallen eingehen könnte. So lange indessen diese letztere Ansicht nicht durch die Analyse gerechtfertigt wird, halte ich es für am wahrscheinlichsten, dass der mit dem Platin verbundene Körper Elayl ist, und werde aus diesem Grunde die nun zu beschreibenden Verbindungen Elaylplatin, Elaylplatinchlorür, Elaylplatinsalze nennen. Die Theorie ihrer Bildung ist folgende: wenn das Chlor auf die vorhin angeführte Weise seine chemische Wirkung auf den Alkohol ausübt und Chlorwasserstoffsäure bildet, so entsteht durch die katalytische Einwirkung der letzteren eine andere Zersetzung in dem Alkohol durch Katalyse, bei welcher 1 At. Alkohol, $C^4H^{12}O^2$, in 2 At Wasser und 2 Aequivalente Elayl zerfällt, und wobei diese höhere katalytische Theilung wahrscheinlich durch die Verwandtschaft des Platins zum Elayl bestimmt wird. Dass diese Theilung eine Folge von Katalyse ist, lässt sich leicht daraus beweisen, dass, wenn das Platinchlorür mit Alkohol, worin Kalihydrat aufgelöst ist, behandelt wird, dieselbe Zersetzung von Alkohol in Aldehyd entsteht, dadurch, dass sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff, welchen das Chlor aus dem Kali ausscheidet, zu Wasser verbindet, die Katalyse aber ausbleibt, und man metallisches Platin bekommt, welches mit keinem brennbaren Körper verbunden ist. Wäre dagegen der mit dem Platin verbundene Körper Acetyl, so ist deutlich zu sehen, dass zu seiner Bildung nach den gewöhnlichen Verhältnissen 1 Doppelatom Chlor fehlen würde; dies könnte jedoch durch die Annahme erklärt werden, dass das Platinsalz den Alkohol katalytisch in Aetherol und Wasser zerlege, und aus dem Aetherol in statu nascenti, durch den Verlust des Chlorgehalts

des Salzes, 2 At. Wasserstoff wegnähme, worauf 1 Doppelatom Acetyl übrig bliebe; aber dies hat ebenfalls die Schwierigkeit, dass dabei doppelt so viel Acetyl gebildet werden würde, als man in mehreren dieser Art Körper wirklich mit dem Platin verbunden findet.

Elaylplatin. Aufser den bereits angeführten beiden Bereitungsmethoden, hat Zeise noch eine andere angegeben, die darin besteht, dass in eine Auflösung von Elaylplatinchlorür metallisches Kupfer gestellt wird, welches allmälig das Elaylplatin ausfällt, während sich das Kupfer mit dem Chlor verbindet. Es kann auch durch Quecksilber ausgefällt werden, aber weniger sicher, weil es dann mit Quecksilberchlorür verunreinigt sein kann. Bei keiner dieser Bereitungsmethoden bekommt man das ganze Platin mit Elayl verbunden, sondern man erhält ein Gemenge von Elaylplatin mit metallischem Platin; am besten erhält man es jedoch nach dem letzteren Verfahren, aber während der Fällung sieht man von dem Kupfer beständig Gasblasen sich entwickeln, die andeuten, dass entweder das Metall sich mit dem Elayl in einem niedrigeren Verhältnisse verbindet, als dem Elaylgehalt in dem Chlorür entspricht, oder dass eine theilweise Zersetzung des Elaylplatins vorgeht. — Geschieht die Fällung mit Quecksilber, so vereinigt sich der Ueberschuss von diesem mit dem nicht mit Elayl verbundenen Platin zu Platinamalgam, was für eine theilweise Zersetzung zu sprechen scheint.

Das Elaylplatin besitzt die katalytische Kraft des fein zertheilten Platins in einem höheren Grade, als dieses, und dazu ein gröfseres Vermögen, Gase zu condensiren. Döbereiner hat entdeckt, dass es vorzugsweise vor anderen Gasen Sauerstoffgas condensirt, so dass es nach dem Trocknen in der Luft eine unglaublich grofse Menge von Sauerstoffgas condensirt enthält. Döbereiner giebt an, dass 18 Gran davon 1 Cubikzoll Sauerstoff enthalten, und berechnet daraus, dass dieses sich darin in einem Grade von Verdichtung befinde, der einem Druck von 1000 Atmosphären entspricht. Aber dieser Berechnung, die auf eine Vergleichung zwischen den specif. Gewichten des auf nassem Wege gefällten und des geschmiedeten Platins gegründet ist, mangelt deswegen sicherer Grund, weil das specif. Gewicht des Elaylplatins unbekannt ist. Die Folge von diesem Sauerstoffgehalt ist, dass, wenn das Elaylplatin er-

hitzt wird, das Elayl auf Kosten dieses Sauerstoffgases in einem Augenblick mit Explosion und einem rothen Feuer verbrennt. Bei längerer Aufbewahrung wird das Elayl allmälig zerstört und zuletzt bleibt blofs fein vertheiltes Platin übrig, und wird es mit Salzsäure digerirt, so wird der Wasserstoff derselben durch den Sauerstoff oxydirt und man bekommt Platinchlorür in der Säure aufgelöst. Wird das Elaylplatin mit Oxalsäure oder Formylsäure digerirt, so entsteht von dem darin comprimirten Sauerstoff Kohlensäuregas, und die Säuren werden zerstört.

Elayl-Platinchlorür, $C^2H^4 + Pt\,Gl$, wird erhalten, wenn man reines und von Salpetersäure freies Platinchlorid, worin ein Ueberschuss von Salzsäure ohne nachtheiligen Einfluss ist, in Alkohol auflöst und destillirt, bis ein grofser Theil vom Alkohol übergegangen ist. Das Chlorid wird dabei von dem Alkohol, durch Bildung der gewöhnlichen Producte, Aldehyd, acetylsaurem Aethyloxyd u. s. w., in Chlorür, und die Hälfte seines Chlors in Salzsäure verwandelt, durch deren katalytischen Einfluss, unterstützt von der Verwandtschaft des Chlorürs, 1 At. Alkohol in 2 At. Wasser und 2 At. Elayl, welche letzteren sich mit 2 At. Platinchlorür verbinden, zersetzt wird. Die neue Verbindung beruht jedoch auf schwachen Verwandtschaften, und erhält sich in der Flüssigkeit um so besser unverändert, je mehr Salzsäure darin vorhanden ist. Inzwischen fängt sie gewöhnlich schon an zersetzt zu werden, selbst ehe noch alles Chlorid reducirt ist, und dabei bilden sich Elaylplatin, Aldehydharz und andere Producte einer weiter fortgeschrittenen Katalyse. Es giebt keine bestimmte Regel für die Zeit, wo die Destillation zu unterbrechen ist; von dem Rückstande wird der Alkohol im luftleeren Raume über Schwefelsäure, in dem zugleich ein Gefäfs mit ungelöschter fein geriebener Kalkerde oder Kalihydrat zur Aufnahme der Salzsäure gestellt ist, verdunstet. Der trockene Rückstand wird mit Wasser, versetzt mit ein wenig Salzsäure, behandelt, wodurch das Elayl-Platinchlorür von dem Harz getrennt wird, worauf man wieder auf dieselbe Weise verdunstet. — Eine andere Methode besteht darin, dass man Natrium-Platinchlorid in Alkohol auflöst, und die Lösung, am besten mit ein wenig freier Salzsäure versetzt, destillirt. Bei dieser Destillation erhält sich die Verbindung besser in Gestalt von Natriumdoppelsalz, und

es bildet sich nur wenig Elaylplatin und Harz. Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit wird filtrirt und mit kaustischem Ammoniak vermischt. Fällt dabei Platinsalmiak nieder, so ist dieses ein Beweis, dass Platinchlorid unreducirt geblieben ist; man setzt dann Ammoniak zu, um dieses auszufällen, filtrirt, setzt hierauf mehr Ammoniak zu, jedoch nicht so viel, dass die Salzsäure gesättigt wird, und verdunstet die Flüssigkeit an einem dunklen Ort in einer Evaporationsglocke. Dabei schiefst ein Ammoniumdoppelsalz an, dessen Krystalle man sammelt, von der Lösung, die Chlornatrium enthält, befreit, in wenigem mit Salzsäure vermischten Wasser auflöst, aus dieser Lösung das Chlorammonium so genau wie möglich mit Platinchlorid als Platinsalmiak ausfällt, und die übrig bleibende gelbe Flüssigkeit im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Kalihydrat oder Kalkerde zur Trockne verdunsten lässt, wobei es am besten ist, den Zutritt des Lichts abzuschliefsen, weil durch das Licht das Salz leicht grün, braun und endlich schwarz wird. Die leichteste Methode, dieses Salz einigermafsen rein zu erhalten, besteht, wie ich weiter unten anführen werde, darin, dass man das weniger reine Elayl-Platinchlorür mit Chlorkalium oder Chlorammonium zu einem Doppelsalze vereinigt, dieses durch Umkrystallisiren reinigt, in Wasser wieder auflöst, das Chlorkalium oder Chlorammonium so genau wie möglich durch Platinchlorid ausfällt, die Lösung filtrirt und im Dunkeln im luftleeren Raume verdunstet. Das Elayl-Platinchlorür bleibt dann zurück als eine honiggelbe, gummiähnliche Masse, die hier und da mit undurchsichtigen Körnern untermischt ist, die jedoch nichts anderes als dasselbe Salz sind. Es wird nicht feucht an der Luft und kann im Dunkeln unverändert aufbewahrt werden; wird es aber von Licht getroffen, so schwärzt es sich allmälig auf der Oberfläche, es dunstet Salzsäure weg, und mit Kohle verbundenes Platin bildet den geschwärzten Theil. Bei der trockenen Destillation liefert es Salzsäure, brennbare Gase und Kohlenstoff-Platin. Das Salz löst sich sowohl in Wasser als in Alkohol sehr langsam auf. Ein Zusatz von Salzsäure befördert sehr die Lösung in beiden Fällen. Die Farbe der Lösung ist gelb. Die in reinem Wasser zersetzt sich allmälig von selbst. Wird sie gekocht, so entsteht Salzsäure in der Flüssigkeit, es fällt Kohlenplatin nieder, und es entwickelt sich Elaylgas, welches

aufgesammelt werden kann. Zusatz von Salzsäure verhindert die freiwillige Zersetzung und die Lösung verträgt bei einem hinreichenden Zusatz selbst Kochen ohne Zersetzung. Die Lösung in Alkohol, auf Glas oder Porcellan eingetrocknet, die man hierauf bis zum Glühen erhitzt, hinterlässt einen spiegelglänzenden Ueberzug von metallischem Platin. Der spiegelnde Ueberzug von Platin, womit in den Fabriken die Fayence bekleidet wird, wird von Platinchlorid mit Terpenthinöl erhalten, und dürfte auf einer analogen Platinverbindung mit einem anderen Kohlenwasserstoff beruhen, von welchem theoretischen Gesichtspunkte aus das für diesen technischen Process bestimmte Präparat gewiss eine genauere Untersuchung verdiente.

Wird Elayl-Platinchlorür in Wasser gelöst, die Lösung mit Talkerdehydrat vermischt und damit eine Weile wohl umgeschüttelt, so bekommt man in der Lösung Chlormagnesium, während Elayl-Platinoxydul in Gestalt eines schleimigen, braungrauen Niederschlags niederfällt, der bald dichter und schwarz wird. Der Ueberschuss von Talkerdehydrat wird darauf mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, und der Rückstand, vor dem Einfluss des Lichts wohl verwahrt, gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet. Durch Kali wird in der Kälte dieselbe Verbindung gefällt, dabei aber nur ein Theil des Salzes zersetzt, der Rücksand zersetzt sich erst beim Kochen und dann mit Gasentwickelung und sichtbarer Einmengung von metallischem Platin. Wird die Verbindung gelinde erhitzt, so brennt sie mit Explosion ab, und lässt zerstreutes Pulver von reinem Platin zurück.

Die über das Elayl-Platinchlorür angestellten analytischen Versuche haben niemals recht zuverlässige Resultate gegeben, aus dem Grunde, weil es beinahe unmöglich ist, dasselbe für den Verbrennungsversuch absolut rein, wasserfrei und ohne angefangene Zersetzung zu bekommen. Aber die Zusammensetzung kann mit völliger Sicherheit aus der Analyse seiner Doppelsalze abgeleitet werden, wie ich weiter unten zeigen werde, und es besteht aus 1 Aequivalent Elayl, verbunden mit 1 At. Platinchlorür $= \mathrm{C}H^2 + Pt\,\mathrm{Cl}$.

Das Platinchlorür kann indessen auch mit der doppelten Menge von Elayl verbunden werden zu Bielayl-Platinchlorür, wiewohl diese Verbindung für sich noch weniger Bestand hat, als die vorhergehende. Sie entsteht, wenn eine Lösung von

Elayl-Platinchlorür in Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt wird, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, und mit der Vorsicht, dass kein überschüssiges Silbersalz zugesetzt wird. Dann wird die Hälfte des Platinchlorürs zersetzt, man bekommt einen gelben Niederschlag von platinhaltigem Chlorsilber, und in der Lösung bleibt eine Verbindung von 2 Aequivalenten Elayl und 1 At. Platinchlorür $= 2\,\text{Є}H^2 + Pt\,\text{Єl}$. Einige Augenblicke nach dem Abfiltriren von dem Silbersalz fängt sie an zersetzt zu werden, die Flüssigkeit wird sauer durch Salzsäure, und ein reichlicher schwarzer Niederschlag setzt sich ab, der nicht untersucht ist, welcher aber vielleicht Acetylplatin sein kann, dadurch entstanden, dass der Chlorgehalt des Chlorürs das C^4H^8 zu C^4H^6 reducirt hat. Welche Wirkung ein rascher Zusatz von freier Salzsäure auf die unveränderte Erhaltung der neuen Verbindung in der Auflösung ausüben würde, ist nicht untersucht.

Wird Elayl-Platinchlorür mit Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium vermischt, so vereinigt sich das zugesetzte Salz mit der Hälfte des Chlorürs zu einem Doppelsalze, welches die andere, mit dem ganzen Elaylgehalt verbundene Hälfte des Chlorürs in chemischer Verbindung zurückhält, und es entsteht ein Tripelsalz von Bielayl-Platinchlorür mit dem neugebildeten Doppelsalze. Ob mehrere, als die nun angeführten, existiren, ist nicht untersucht.

Doppelsalze von Elayl-Platinchlorür. Das erste Doppelsalz dieser Art wurde von mir zufällig entdeckt. Ich erhielt es, als ich eine Lösung von Natrium-Platinchlorid in Alkohol zur Abscheidung des Alkohols destillirte und den sauren Rückstand nahe mit kohlensaurem Kali sättigte, worauf sich nach 12 Stunden ein citronengelbes Salz in schönen Krystallen abgesetzt hatte. Als ein wenig von diesem Salz erhitzt wurde, entzündete es sich und brannte mit Flamme und einigem Aufblähen, wie ein pflanzensaures Salz. Es wurde von Magnus untersucht, welcher fand, dass es einen eigenthümlichen, ätherartigen Körper enthalte; aber seine eigentliche Natur wurde erst durch Zeise's Untersuchung dieser Salze aufgeklärt. Er zeigte, dass sie aus 1 At. von dem alkalischen Chlorür bestehen, verbunden mit 2 At. Elayl-Platinchlorür, oder wenn man lieber will, aus 1 At. Doppelsalz mit 1 At. Bielayl-Platin-

chlorür, d. h. sie sind entweder $R\text{Cl} + 2(\text{PtCl} + C^2H^4)$ oder $(R\text{Cl} + \text{PtCl}) + (\text{PtCl} + C^2H^4)$.

Kalium-Elaylplatinchlorür, $K\text{Cl} + 2(\text{PtCl} + C^2H^4)$. Zeise bereitet es aus Elayl-Platinchlorür, welches, mit Chlorkalium versetzt, im luftleeren Raume zur Trockne verdunstet und in salzsäurehaltigem Wasser wieder aufgelöst wird, die Lösung wird nachher von zurückgebliebenem Elaylplatin, Harz u. s. w. abfiltrirt und aufs Neue verdunstet, stets bei Abschluss des Lichts. Das Salz schiefst ziemlich leicht in grofsen, regelmäfsigen, citronengelben Krystallen an, die beinahe durchsichtig sind. Es enthält Krystallwasser, das es im Vacuum allmälig verliert, und welches bei + 100° in einem Strom von wasserfreier Luft mit Leichtigkeit abgeschieden werden kann. Es beträgt 4,625 Procent oder 2 At. Das Salz wird im Uebrigen dabei nicht verändert, nur wird es undurchsichtig. Bei der trockenen Destillation wird es mit ganz denselben Producten zersetzt, wie das einfache Elayl-Platinchlorür. Zur Auflösung bedarf es 5 Thle. warmen Wassers, dessen Temperatur nicht bestimmt angegeben worden ist, und etwas mehr Alkohol. Die Lösung hat einen zusammenziehenden, metallischen, lange anhaltenden Geschmack, röthet Lackmuspapier, ihre Farbe ist gelb, und sie verträgt + 90°, dann fängt sie aber an zersetzt zu werden, und liefert dabei dieselben Producte, wie das einfache Elayl-Platinchlorür. Die Zersetzung geht jedoch nicht weiter, als bis zu einem gewissen Grade, worauf die Salzsäure, welche sich in der Flüssigkeit gebildet hat, die weitere Zersetzung verhindert. Ein Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure, selbst Salpetersäure, verhindert die Zersetzung, so dass die Lösung lange gekocht werden kann, ohne zersetzt zu werden. Vom Sonnenlicht erleidet das Salz sowohl im festen, als im aufgelösten Zustande eine Zersetzung, die damit anfängt, dass es sich an der Oberfläche grünlich färbt, und zuletzt schwarz wird; dabei wird Salzsäure entwickelt und Kohlenplatin bleibt mit Chlorkalium gemengt zurück. Zeise giebt an, dass in die Lösung geleitetes Wasserstoffgas Salzsäure bilde und Elaylplatin ausfälle, bis die Lösung bis zu einem gewissen Grade sauer geworden ist. Wird Wasserstoffgas in der Wärme über das pulverförmige Salz geleitet, so wird es vollkommen zersetzt. Dagegen wirkt Chlorgas nicht eher auf das pulverförmige Salz, als bis es erhitzt wird, wobei dann Kalium-Platinchlorid, Salz-

säuregas und Oxalchlorid, CCl^3, in Krystallen sublimirt, erhalten werden. Salpetersaures Silber, zu der Auflösung dieses Salzes gemischt, zersetzt das Kaliumplatinchlorür mit Zurücklassung von Bielayl-Platinchlorür in der Lösung.

Natrium-Elaylplatin-Chlorür, $NaCl + 2(PtCl + C^2H^4)$, ist ein in Wasser leicht lösliches Salz, welches schwer krystallisirt zu erhalten ist.

Ammonium-Elaylplatin-Chlorür, $AmCl + 2(PtCl + C^2H^4)$, wird auf dieselbe Weise erhalten, wie bei dem Kaliumsalz angeführt worden ist, indem man Ammoniak anstatt Kali anwendet. Es schiefst in gröfseren Krystallen als das Kaliumsalz an, besitzt aber dessen Form und enthält darum wahrscheinlich auch 2 At. Krystallwasser. Es ist leichter löslich, wie das Kalisalz, sowohl in Wasser als in Alkohol. In seinen Reactionen gleicht es diesem, mit dem einzigen Unterschiede, der durch die alkalische Basis herbeigeführt wird.

Elaylplatin-Chlorür-Ammoniak, $2C^2H^4PtCl + NH^3$, wird niedergeschlagen, wenn man in eine Lösung eines der vorhergehenden Salze kaustisches Ammoniak tropft, wobei die Verbindung in Gestalt eines citronengelben Pulvers niederfällt. Zur Fällung wählt man am besten kohlensaures Ammoniak, weil, wenn man einen Ueberschuss von kaustischem Ammoniak zusetzt, dieses auf den Niederschlag zersetzend einwirken würde. Da dieser nicht ganz in Wasser unlöslich ist, so muss man es aus etwas concentrirten Auflösungen fällen und den Niederschlag mit sehr wenig Wasser waschen. Es ist in Wasser ungefähr so löslich wie Gyps, aber in Alkohol etwas löslicher. Durch den Einfluss des Sonnenlichts wird es zersetzt und in ein Gemenge von Chlorammonium mit Kohlenplatin verwandelt. Dieselbe Zersetzung erleidet es in seiner Lösung in Wasser durch Verdunsten. Die Lösung in Alkohol kann zur Trockne verdunstet werden, ohne bemerkenswerthe Zersetzung, aber der Rückstand zeigt keine Zeichen von Krystallisation. Bei der trockenen Destillation liefert es Salzsäure und Salmiak, und Kohlenplatin bleibt zurück. Kali entwickelt beim Kochen daraus Ammoniak.

Zeise hat alle diese Salze mit grofser Genauigkeit analysirt und die Uebereinstimmung der Zusammensetzung mit den im Vorhergehenden für jedes einzelne Salz mitgetheilten An-

sichten nachgewiesen; allein das Hauptresultat wurde doch durch die Analyse des Kaliumsalzes erhalten, welche gab:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	4	6,485
Wasserstoff . .	8	1,077
Chlor	6	28,702
Platin	2	53,185
Kalium . . .	1	10,551

Atomgewicht 4633,26. K Ɇl + 2(Pt Ɇl + C^2H^4).

Es ist sehr wahrscheinlich, dass ähnliche Verbindungen auch mit den anderen, das Platin begleitenden Metallen erhalten werden können, vielleicht selbst mit anderen Metallen, aber dies ist ein noch nicht untersuchtes Feld. Sehr interessant würde es sein, zu erfahren, ob nicht auch die sogenannten Gros'schen und Reiset'schen Platinbasen durch eine angemessene Behandlung des Elayl-Platinchlorür-Ammoniaks ebenfalls mit Elayl gepaart erhalten werden können.

3. Methyl-Verbindungen.

Bei der trockenen Destillation des Holzes bildet sich, aufser anderen Producten ein Körper, welcher alle Eigenschaften des Weinalkohols hat, ohne jedoch die Zusammensetzung desselben zu haben, und welcher in seinen Verwandlungen eine überraschende Uebereinstimmung mit demselben zeigt. Dieser Körper ist ein Liquidum, welches den Namen *Holzalkohol* (Holzgeist) erhalten hat. Er verwandelt sich durch den Einfluss von Säuren in ein basisches Oxyd, welches sich mit Säuren zu eigenthümlichen Aetherarten vereinigt, und welches, gleichwie das Aethyloxyd, eine indifferente isomerische Modification hat, die dem Aether entspricht, welche aber bei gewöhnlicher Lufttemperatur gasförmig ist.

Der Holzalkohol war eine Zeit lang bekannt gewesen und wurde als Brennmaterial auf Spirituslampen angewandt, ohne dass man seine Eigenschaft wahrnahm, zusammengesetzte Aetherarten hervorbringen zu können. Diese Eigenschaft wurde von Dumas und Peligot entdeckt und erforscht. Sie nannten das zusammengesetzte Radical *Methyl*, von *μέϑυ*, Wein, wonach der Name der Base dann *Methyloxyd* wurde. Die Verhältnisse, welche bei der Verwandlung des Holzalkohols in Methyloxyd

und in dessen Verbindungen stattfinden, sind so identisch mit denen, welche von dem Weinalkohol bekannt sind, dass Vieles, was beim Aethyloxyd und den Verbindungen desselben angeführt worden ist, hier nicht mehr wiederholt zu werden braucht. Der Holzalkohol besteht aus $C^2H^8O^2$. Bei seiner Katalyse theilt er sich in 1 At. Wasser und in 1 At. Methyloxyd, welches C^2H^6O ist.

Methyloxyd.

Das basische Methyloxyd lässt sich eben so wenig in freier Form darstellen, wie das basische Aethyloxyd. Denn wird es aus seinen Verbindungen mit Säuren durch den Einfluss einer stärkeren Basis abgeschieden, so vereinigt es sich mit den Bestandtheilen von 1 At. Wasser und verwandelt sich damit wieder in Holzalkohol. Ich kann hier also nur seine indifferente Modification anführen, welche wir nennen werden:

Methyl-Aether. Sie ist auch Holzäther und Methylenhydrat genannt worden. Vermischt man einen Theil wasserfreien Holzgeist mit 4 Thln. höchst concentrirter Schwefelsäure und erhitzt das Gemisch, so geräth es bald in's Sieden, wobei sich eine Gasart entwickelt, die sich in der Vorlage nicht condensirt, sondern die, sobald alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, über Quecksilber aufgefangen werden muss, da sie im Wasser sehr löslich ist. Dieses Gas ist der Methyläther. Im ferneren Verlaufe der Operation entstehen höhere Katalysirungsproducte, die Säure wird allmälig gelb, braun und zuletzt schwarz, aber sie verdickt sich nicht und wird nicht schäumend, wie es bei dem in einem gleichen Verhältnisse mit Schwefelsäure behandelten Weinalkohol geschieht. Ein wenig Holzgeist geht unzersetzt über und condensirt sich in der Vorlage, die darum kalt zu halten ist. Wenn die Säure sich zu färben anfängt, entwickelt sich zugleich etwas Kohlensäure und schwefligsaures Gas, welche sich dem Methyläther beimischen; man befreit ihn davon durch Stücke von Kalihydrat, die man in dem Gase so lange lässt, bis sich dessen Volumen nicht mehr vermindert. Auch kann man das Gas durch eine mit gröblichem Pulver von Kalihydrat gefüllte Röhre leiten, die sich indessen leicht verstopft.

Das Methyläthergas hat folgende Eigenschaften: Es ist farb-

los, riecht ätherartig, lässt sich nicht bei — 16° condensiren, hat 1,617 specif. Gewicht und brennt mit blauer Farbe ganz so wie Alkohol; Wasser absorbirt davon sein 37faches Volumen, beide bei + 18° gemessen, und nimmt dadurch den Geruch des Gases und einen pfefferartigen Geschmack an. In noch gröfserem Verhältniss wird es von Wein- und Holzgeist aufgelöst. Auch von concentrirter Schwefelsäure wird es absorbirt, woraus es beim Verdünnen mit Wasser unter Aufbrausen entweicht. Seine übrigen Verhältnisse sind noch nicht untersucht. Dumas und Peligot fanden es zusammengesetzt aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	2	52,224
Wasserstoff . .	6	13,015
Sauerstoff . .	1	34,761

Atomgewicht = 287,68 . C^2H^6O = Me. Die Elemente darin sind von 9 zu 2 Vol. condensirt. Das hiernach berechnete specifische Gewicht ist 1,5897. Sein Atom entspricht 2 Vol., und wir werden weiter unten sehen, dass es aus 2 Vol. Methylgas und 1 Vol. Sauerstoffgas besteht, condensirt von 3 zu 2 Volumen.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die procentische Zusammensetzung dieselbe ist, wie die des Weinalkohols; aber wir nehmen von diesem gewöhnlich ein doppelt so grofses Atomgewicht und die doppelte Anzahl von einfachen Atomen an. Diese Annahme hat jedoch ihren Grund hauptsächlich darin, dass sie auf eine einfachere Weise die Aetherbildung erklärt, indem dann 1 At. Alkohol 1 At. Aethyloxyd giebt. Aber sie ist, wie wir künftig sehen werden, vielleicht nicht richtig, da der Weinalkohol dasselbe specif. Gewicht in Gasform hat, wie der Methyläther und das Methyloxyd.

Verwandlungen des Methyläthers. *a*) Durch *Chlor*. Diese Verwandlung soll weiter unten mit der der übrigen Methylätherarten an demselben Orte angeführt werden.

b) Durch *festes Kalihydrat.* Dumas und Stass leiteten das Methyläthergas über ein Gemenge von Kalihydrat und ungelöschtem Kalk in einem schwach erhitzten Rohre. Dabei entwickelte sich Wasserstoffgas, und das Kali wurde mit Formylsäure verbunden. Von C^2H^6O und 2 At. Wasser entstanden 1 At. Formylsäure und 8 At. freier Wasserstoff.

Das Methyloxyd verbindet sich mit Sauerstoffsäuren zu

eigenen Aetherarten, es tauscht seinen Sauerstoff gegen Salzbilder aus, woraus ebenfalls Aetherarten entspringen, und verhält sich also ganz analog dem Aethyloxyd; allein das Methyloxyd bildet neutrale Verbindungen mit mehreren Säuren, die mit dem Aethyloxyd keine entsprechenden Verbindungen hervorbringen.

Schwefelsaures Methyloxyd, $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{e}\ddot{\mathrm{S}}$, Sulfate de Methylène. Es wird auf folgende Art erhalten: Man destillirt 1 Thl. Holzgeist mit 8 oder 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Sobald das Sieden beginnt, sieht man eine dicke, ölige Flüssigkeit übergehen, gemengt mit einer dünneren. Die erstere vermehrt sich beständig im Verhältniss zur letzteren, und wenn nichts mehr überdestillirt, hat man von der schweren Flüssigkeit ein Volum, das wenigstens dem des angewandten Holzgeistes entspricht. Die Destillation muss sehr langsam gehen, das Kochen aber doch gleichförmig unterhalten werden. Die Masse bläht sich zuletzt nicht auf, droht nicht überzugehen.

Das Destillat wird zuerst mit kaltem Wasser geschüttelt, welches Holzgeist, Schwefelsäure und schweflige Säure wegnimmt. Darauf wird es durch eingelegte Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium von Wasser befreit und nachher zu wiederholten Malen über wasserfreie Kalk- oder Baryterde destillirt, wodurch die letzten Spuren von freier Schwefelsäure weggenommen werden. Nun wird es 24 Stunden lang in den luftleeren Raum über Schwefelsäure gestellt, wodurch jede Spur von Wasser, Holzgeist und schwefliger Säure entfernt wird. Nach Regnault's Angabe kann man diese Verbindung erhalten, wenn man wasserfreie Schwefelsäure bis zur völligen Sättigung Methyläthergas absorbiren lässt, welches dann durch die Schwefelsäure in basisches Methyloxyd umgesetzt wird.

Schwefelsaures Methyloxyd stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit von einem knoblauchähnlichen Geruch dar. Ihr specifisches Gewicht ist 1,324 bei + 22°. Sie siedet bei + 188° unter einem Drucke von $0^{m}761$ und destillirt ganz unverändert über. Von kaltem Wasser wird sie sehr langsam zersetzt, aber von kochendem sogleich, wobei die Hälfte des Methyloxyds in Holzgeist verwandelt und durch Wasser ersetzt wird, welches zweifach-schwefelsaures Methyloxyd bildet, das sogleich vom Wasser gelöst wird. Wasserfreie Basen wirken nicht darauf, die Hydrate aber verwandeln die Hälfte des Methyloxyds in

Holzgeist und vereinigen sich mit der Schwefelsäure und mit der anderen Hälfte zu Doppelsalzen. Durch trockene Destillation mit unorganischen Salzen anderer Säuren kann sie die Bestandtheile austauschen, so dass sich die Schwefelsäure mit der unorganischen Basis und die Säure in dem angewandten Salze mit dem Methyloxyd verbindet, was ein leichtes Mittel zur Hervorbringung von Verbindungen des Methyloxyds mit anderen Säuren darbietet. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.
Methyloxyd . .	1	36,408
Schwefelsäure .	1	63,592

Atomgewicht = 788,43 . $C^2H^6O + \ddot{\dddot{S}}$. Das specif. Gewicht in Gasform ist, nach Dumas und Peligot, 4,565. Wenn 1 At. Schwefelsäure 2 Vol. ausmacht und sich diese mit 2 Vol. Methyloxydgas verbunden haben, condensirt von 4 zu 2 Vol., so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung = 4,358.

Zweifach-schwefelsaures Methyloxyd, $\dot{M}e\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, Bisulfate de Methylène, Acide sulfomethylique, wird leichter als auf die eben angegebene Weise erhalten, wenn man 1 Thl. Holzgeist mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure vermischt, wobei starke Erhitzung stattfindet, und dann gelinde abdampft; zuweilen schiefst nachher beim Erkalten das saure Salz in Krystallen an. Die saure Flüssigkeit wird mit Wasser vermischt, mit kohlensaurem Baryt und zuletzt mit Barythydrat gesättigt, welches letztere in kleinem Ueberschuss zugesetzt und nachher mit Kohlensäuregas ausgefällt wird. Die Lösung wird filtrirt und im Wasserbade abgedampft, bis sich an den Rändern Krystalle zu zeigen anfangen; man lässt sie dann zuletzt noch in der Evaporationsglocke über Schwefelsäure verdunsten, wobei das Salz allmälig krystallisirt. Zu 100 Thln. des reinen Salzes, die man in Wasser auflöst, werden 12 Thle. concentrirte Schwefelsäure gemischt, die zuvor mit Wasser verdünnt worden. Nach dem Abfiltriren des gefällten schwefelsauren Baryts wird die Flüssigkeit unter der Luftpumpe zur Syrupsdicke abgedunstet, wobei das saure Salz in farblosen Prismen anschiefst. Die Krystalle schmecken sauer, sie zersetzen sich im luftleeren Raume, wenn sie darin gelassen werden und das Wasser verdunstet ist, unter Entwickelung von schwefligsaurem Gas; in Wasser sind sie leicht löslich, weniger leicht in Alkohol, und mit anderen Basen gerade gesättigt, bilden sie Dop-

pelsalze, wovon die meisten krystallisiren, einige zerfliefsen, die aber alle Krystallwasser enthalten, das sie im leeren Raume verlieren. Bei der trockenen Destillation werden sie in der Art zersetzt, dass schwefelsaures Methyloxyd überdestillirt und das schwefelsaure Salz der anderen Basis zurückbleibt; indessen wird dabei stets eine kleine Menge von schwefelsaurem Methyloxyd zersetzt unter Entwickelung von schwefliger Säure, Kohlensäure und Wasser. Die Doppelsalze bereitet man am besten mit dem Barytsalz, durch dessen Zersetzung mit abgepassten Mengen der Sulfate anderer Basen.

Schwefelsaures Methyloxyd-Kali, $\dot{Me}\ddot{S} + \dot{K}\ddot{S} + \dot{H}$, krystallisirt in perlmutterglänzenden, rhomboidalen Tafeln, die in der Luft feucht werden. Der Wassergehalt beträgt 6 Procent.

Schwefelsaures Methyloxyd-Ammoniumoxyd, $\dot{Me}\ddot{S} + \dot{Am}\ddot{S}$, wird erhalten, wenn man das Barytsalz genau mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd zersetzt. Es ist zerfliefslich und noch wenig studirt.

Aminschwefelsaures Methyloxyd, $\dot{Me}\ddot{S} + NH^2\ddot{S} + \dot{H}$, entsteht, wenn man neutrales schwefelsaures Methyloxyd trockenes Ammoniakgas aufsaugen lässt, oder selbst, wenn man es mit liquidem kaustischen Ammoniak behandelt, womit es sich unter so starker Wärmeentwickelung vereinigt, dass die Masse leicht überkocht. Das Salz ist in Wasser löslich und wird nach dem Verdunsten in der Evaporationsglocke in grofsen und durchsichtigen Krystallen erhalten. Sie zerfliefsen in der Luft, krystallisiren aber wieder, wenn sie in die Evaporationsglocke eingeschlossen werden. Die starke Wärmeentwickelung bei der Bildung dieses Körpers scheint die Folge der Verwandlung des Ammoniaks in Amid auf Kosten des einen Schwefelsäure-Atoms zu sein.

Schwefelsaure Methyloxyd-Baryterde, $\dot{Me}\ddot{S} + \dot{Ba}\ddot{S} + 2\dot{H}$, krystallisirt bis zum letzten Tropfen in quadratischen Blättern, die in der Luft verwittern und beim Erhitzen decrepitiren, ohne zu schmelzen. Der Wassergehalt beträgt 9,9 Procent.

Schwefelsaure Methyloxyd-Kalkerde, $\dot{Me}\ddot{S} + \dot{Ca}\ddot{S}$, krystallisirt in Octaëdern, zerfliefst, enthält kein Wasser.

Schwefelsaures Methyloxyd-Bleioxyd, $\dot{Me}\ddot{S} + \dot{Pb}\ddot{S} + \dot{H}$, krystallisirt in langen Prismen, enthält 4½ Proc. Krystallwasser und zerfliefst in der Luft. Bisweilen krystallisirt es mit 2 At. Wasser und ist dann mit dem Barytsalz isomorph.

Diese sind die einzigen Salze, die bis jetzt beschrieben worden sind.

Methyläther-Schwefelsäure (Isomethionsäure), $\dot{Me}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$. Lässt man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure allmälig von wasserfreiem und künstlich abgekühltem Holzgeist absorbiren, verdünnt hierauf die Flüssigkeit mit Wasser, sättigt sie mit Baryt und lässt sie in der Evaporationsglocke über Schwefelsäure verdunsten, so krystallisirt ein Barytsalz in langen, dünnen, rhomboidalen Prismen mit quer abgestumpften Enden. Dieses Salz hat, nach Dumas und Peligot, eine gleichartige Zusammensetzung wie die schwefelsaure Methyloxyd-Baryterde, aber ganz andere Eigenschaften. Es ist nachher nicht Gegenstand einer weiteren Untersuchung gewesen.

Schwefligsaures Methyloxyd, $\dot{Me}\ddot{S}$, ist noch nicht dargestellt worden.

Salpetersaures Methyloxyd, $\dot{Me}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}$, Nitrate de Methylène. Es wird nicht durch Salpetersäure und Holzgeist hervorgebracht, wie es scheint aus dem Grunde, weil diese Säure auf den Holzgeist mehr chemisch als katalytisch wirkt, der dadurch grofsentheils in Formylsäure verwandelt wird; ein Zusatz von salpetersaurem Urenoxyd-Ammoniak ist dabei noch nicht versucht worden. Dagegen erhält man es sehr leicht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzgeist und salpetersaures Kali, mit Anwendung des folgenden Apparates: An eine grofse tubulirte Retorte wird eine tubulirte Vorlage anlutirt, von der ein Rohr zu einer Flasche voll Salzwasser, und von dieser ein anderes Rohr unter den Schornstein führt. In die Retorte füllt man 100 Gramm zerriebenen Salpeter, giefst darauf ein eben bereitetes Gemisch von 100 Gramm concentrirter Schwefelsäure und 50 Gramm Holzgeist, und verschliefst die Retorte. Die durch die Vermischung in der Flüssigkeit entstehende Wärme reicht für die ganze Operation hin. Die Masse geräth in's Sieden, es erscheinen wenige rothe Dämpfe und die Operation geht ohne äufsere Wärme bis zu Ende von selbst vor sich. Da die Einwirkung mit Heftigkeit erfolgt, so muss die Flasche mit Salzwasser, zur Vermeidung von Verlust an Aether, schon vorher stark abgekühlt werden. Der gröfste Theil des Aethers hat sich in der Vorlage gesammelt, aus welcher er in die Flasche ausgegossen und mit deren Wasser umgeschüttelt wird. Er sammelt sich nachher als ein schwe-

res Liquidum am Boden; sein Gewicht beträgt ungefähr 50 Gramm. Das Destillat ist indessen nicht reines salpetersaures Methyloxyd, sondern enthält noch eine andere, nach Blausäure riechende Substanz, die nicht näher untersucht ist, und die durch Destillation abgeschieden wird. Der Siedepunkt erhöht sich dabei allmälig von + 60° zu + 66°, und was alsdann überdestillirt, ist die reine Verbindung. — Das salpetersaure Methyloxyd ist farblos, riecht schwach ätherartig, ist vollkommen neutral, hat bei + 22° ein specif. Gewicht von 1,182, und siedet bei + 66°. Angezündet brennt es im Augenblick ab mit gelbem Feuer. Sein Dampf, bis zu + 150° erhitzt, oder unter dieser Temperatur mit einem brennenden Körper angezündet, verbrennt mit heftiger Explosion. In Wasser ist dieser Aether wenig löslich, aber von Holz- und Weingeist wird er leicht gelöst. In der Kälte wirken die Alkalien nur schwierig darauf, in der Wärme aber entsteht salpetersaures Alkali und Holzgeist, zumal bei Anwendung einer Lösung von Kali in Alkohol. Sein Gas konnte ohne Gefahr durch Verbrennung mit Kupferoxyd analysirt werden. Nach Dumas' und Peligot's Analyse besteht es aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	2	15,605
Wasserstoff .	6	3,889
Stickstoff . .	2	18,184
Sauerstoff . .	6	62,322

Atomgewicht = 962,24 . $C^2H^6O + N^2O^5$. Das specifische Gewicht in Gasform ist durch Versuche = 2,64 gefunden worden. Wenn 1 At. Salpetersäure 2 Vol. ausmacht, und sich diese mit 2 Vol. Methyloxydgas vereinigt haben, ohne Condensation zu 4 Vol., so ist das berechnete specif. Gewicht = 2,6107. Dumas und Peligot bemerken, dass bei der Verwandlung dieses Aethers in Gas das Bad nicht über + 100° erhitzt werden dürfe, um eine Explosion des Gases beim Zuschmelzen des Ballons zu vermeiden.

Salpetrigsaures Methyloxyd ist von Hare hervorgebracht worden, durch Destillation von salpetrigsaurem Kali mit einem Gemische von Schwefelsäure und Holzalkohol. Nach Hare ist es in Betreff der Farbe, des Geruchs und Geschmacks der entsprechenden Aethyloxyd-Verbindung ähnlich, aber nicht

so vollständig, dass nicht ein Unterschied bei der unmittelbaren Vergleichung zu bemerken wäre.

Verbindungen mit *Phosphorsäure* und *Arseniksäure* sind theils nicht untersucht, theils noch nicht hervorgebracht.

Unterchlorigsaures Methyloxyd soll, nach Hare, aus wasserfreiem Holzalkohol und unterchloriger Säure erhalten werden. Es hat einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch und fängt schon bei + 60° an, mit Gasentwickelung zersetzt zu werden. Weiter ist es nicht beschrieben.

Borsaures Methyloxyd. Die Borsäure bildet mit dem Methyloxyd zwei Verbindungen, von denen die eine zweifach-borsaures Methyloxyd ist, entdeckt von Ebelmen, und die zweite zweifach-basisch, entdeckt von Ebelmen und Bouquet.

Zweifach-borsaures Methyloxyd, $\dot{M}e\dddot{B}^2$, wird erhalten, wenn man gleiche Gewichte von fein pulverisirter wasserfreier Borsäure und wasserfreiem Holzalkohol auf einander einwirken lässt und nach einigen Stunden in einem Destillationsgefäfse erhitzt, bis der Siedepunkt auf + 100° bis + 110° gestiegen ist. Man lässt dann erkalten, behandelt den Rückstand in der Retorte mit wasserfreiem Aether und verfährt dann auf dieselbe Weise, welche bei der Aethyloxydverbindung angeführt worden ist.

Das zweifach-borsaure Methyloxyd ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur eine weiche Masse, welche sich zu Fäden spinnen lässt. Es ist entzündlich und verbrennt mit einer tiefer grün gefärbten Flamme, als die entsprechende Aethyloxydverbindung. Durch Wasser wird es sogleich mit Wärmeentwickelung zersetzt. Es besteht aus:

Methyloxyd	18,02
Borsäure .	81,98

Atomgewicht = 1596,29. $C^2H^6O + 2\dddot{B}$.

Wird es in wasserfreiem Holzalkohol aufgelöst und die Lösung mit einer Auflösung von wasserfreier Baryterde in wasserfreiem Holzalkohol vermischt, so zersetzt es sich augenblicklich, wobei borsaure Baryterde niederfällt. In diesem Falle kann das Methyloxyd nicht in Holzalkohol verwandelt werden; die Baryterde muss also die Säure mit dem Methyloxyd theilen, aber es ist nicht untersucht worden, bis zu welchem Grade dies geschieht, und ob nicht dabei der neutrale Aether in der Lösung zurückbleibt.

Wendet man bei dieser Bereitung die Borsäure in mehrfacher Gewichtsmenge gegen den Holzalkohol an, so geht bei der Destillation der Methyläther in Gasform weg, so dass das Hydrat der Borsäure, $\dot{H}\dddot{B}$, zurückbleibt, ohne etwas von dem Methyloxyd zurückzuhalten.

Zweifach-basisches borsaures Methyloxyd, $\dot{Me}^3\dddot{B} = \dot{Me}\dddot{B} + 2\dot{Me}$, wird hervorgebracht, wenn man wasserfreien Holzalkohol Borsuperchloridgas absorbiren lässt nach den Vorschriften, welche schon für die Aethyloxydverbindung angegeben worden sind. Der abgeschiedene Aether wird in einer Retorte destillirt, die mit einem Thermometer versehen ist. Was zuerst übergeht, enthält Holzalkohol und Salzsäure, wobei sich der Siedepunkt fortwährend erhöht, und wenn dieser constant geworden ist, so wird die Vorlage gewechselt und alles aufgefangen, was bei diesem Siedepunkte übergeht. Durch ein Paar Rectificationen, wobei das zuerst Uebergehende abgenommen wird, erhält man den Aether mit dem constanten Siedepunkte von + 72°.

Er ist eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, hat einen durchdringenden Geruch, welcher an Holzalkohol erinnert, und 0,9557 specif. Gewicht bei 0°. Er ist entzündlich und verbrennt mit grüner Flamme, ohne Rückstand. Er löst sich in Wasser, wird aber dadurch zersetzt in Borsäure und in Alkohol. Er besteht aus:

	Atome.	Procente.
Methyloxyd . . .	3	33,58
Borsäure . . .	1	66,42

Atomgewicht = 1299,24. Sein Gas hat nach Versuchen 3,66 specif. Gewicht. Macht 1 At. Borsäure 2 Vol. aus, und haben sich diese mit 6 Vol. Methyloxydgas vereinigt, condensirt von 8 zu 4 Vol., so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung = 3,5903.

Bedient man sich zur Hervorbringung dieser Aetherart eines Holzalkohols, welcher noch die flüchtigen Flüssigkeiten enthält, die mit dem Holzalkohol zugleich gebildet werden, so scheidet sich bei dem Sättigen mit Borsuperchloridgas kein Aether ab. Wird aber dann die saure Flüssigkeit destillirt, so theilt sich das Destillat. Man beendigt diese Destillation, wenn der Siedepunkt auf + 80° gestiegen ist. Dabei bleibt in der Retorte eine schwarze, zähe Masse, welche mehr als die Hälfte von dem angewandten Holzalkohol ausmachen kann.

Kieselsaures Methyloxyd hat nicht hervorgebracht werden können. Bei den Versuchen, welche Ebelmen auf dieselbe Weise zur Hervorbringung anstellte, wie zu der der Aethyloxyd-Verbindung, bildete sich eine schwarze Masse, welche übelriechende Destillations-Producte gab, ungeachtet alle Vorsichten gebraucht wurden, eine solche Verwandlung zu verhindern.

Oxalsaures Methyloxyd, $\dot{Me}\ddot{C}$, Oxalate de Methylène. Es wird gebildet, wenn man gleiche Theile Oxalsäure, Holzgeist und Schwefelsäure mit einander destillirt. In der Vorlage sammelt sich eine Flüssigkeit an, welche beim Verdunsten einen in schönen rhomboidalen Tafeln krystallisirten Rückstand hinterlässt. Diese krystallisirte Substanz vermehrt sich in dem Verhältniss, als die Operation fortschreitet, so dass die Masse zuletzt erstarrt. Gegen das Ende kann man noch eine Portion Holzgeist in die Retorte nachgiefsen und wie zuvor destilliren. Die aus beiden Destillationsproducten erhaltenen Krystalle werden durch Trocknen im Oelbade von Wasser befreit, und hierauf, zur Reinigung von Oxalsäure, über Bleioxyd destillirt. Nach Croft erhält man das oxalsaure Methyloxyd am besten aus 4 Thln. gut fatiscirter Oxalsäure, 4 Thln. wasserfreien Holzalkohols und $^1/_2$ bis höchstens 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure, wenn man sie destillirt, aber so, dass das Uebergehende mehre Male in die Retorte zurückgegossen wird. Nach der letzten Destillation kann man noch 1 bis 2 Theile Alkohol zusetzen und auf dieselbe Weise destilliren. Der Aether wird aus dem Destillate sogleich durch Wasser ausgefällt, weil er in der Auflösung allmälig zersetzt wird. Dieser Aether ist ein in rhomboidalen Tafeln krystallisirender, farbloser Körper, im Geruch etwas ähnlich der entsprechenden Aethylverbindung. Er schmilzt bei $+ 51^0$ und siedet bei $+ 161^0$ unter $0^m,761$ Druck. In kaltem Wasser ist er löslich, zersetzt sich aber allmälig damit in Holzgeist und Oxalsäure. Augenblicklich wird er in diese beiden Substanzen verwandelt, wenn man die Lösung erhitzt oder eine Salzbase zusetzt. In Holzgeist und in Weinalkohol ist er in der Wärme löslicher als in der Kälte. Von wasserfreien Basen wird er nicht verändert. Er besteht, nach Dumas' und Peligot's Analyse, aus

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	4	40,720	Methyloxyd . .	38,985
Wasserstoff . .	6	5,074	Oxalsäure . . .	61,015
Sauerstoff . .	4	54,206		

Atomgewicht = 737,92 . $C^2H^6O + C^2O^3$.

Wird das oxalsaure Methyloxyd in Holzalkohol aufgelöst, ein wenig festes Kalihydrat hinzugesetzt, welches nicht zur Sättigung der Oxalsäure hinreicht, und die Flüssigkeit verdunstet, so bleibt, nach Croft, ein Salz zurück, welches oxalsaures Methyloxyd-Kali sein könnte, welches aber nicht untersucht wurde. Geschieht dagegen die Lösung in Weinalkohol, und wird sie mit einer Lösung von Kali in demselben Alkohol vermischt, bis eine alkalische Reaction zu entstehen anfängt, so schlagen sich perlmutterglänzende Schuppen von oxalsaurem Aethyloxyd-Kali nieder. Das Methyloxyd hat sich dann auf Kosten des Weinalkohols in Holzalkohol verwandelt und dadurch Aethyloxyd hervorgebracht, welches sich mit der Oxalsäure und dem Kali vereinigte.

Oxaminsaures Methyloxyd, $\dot{M}e\ddot{C} + NH^2\ddot{C}$, Oxamethylane. Dieser Körper entsteht, wenn oxalsaures Methyloxyd in einem Strome von trockenem Ammoniakgas geschmolzen erhalten wird, bis es sich mit dem Gase gesättigt hat, wobei es allmälig zu einem weifsen, krystallisirten Körper erstarrt. Es finden hier ganz dieselben Reactionen, wie bei der Bildung der entsprechenden Aethylverbindung statt, und mit der neuen Verbindung wird zugleich eine Portion Holzgeist regenerirt. Der entstandene feste Körper, bis zur Sättigung in warmem Alkohol aufgelöst, krystallisirt daraus beim Erkalten in Würfeln mit perlmutterglänzenden Flächen. Er besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	6	34,989
Wasserstoff . . .	10	4,844
Stickstoff	2	13,590
Sauerstoff . . .	6	46,577

Atomgewicht = 1288,18 . $C^2H^6O\,C^2O^3 + N^2H^4C^2O^2$. Nach de la Provostaye's Messung soll das oxaminsaure Methyloxyd isomorph sein mit der entsprechenden Aethyloxydverbindung, ungeachtet Aethyloxyd und Methyloxyd eine ungleiche Anzahl von Atomen der Grundstoffe enthalten. Dadurch wurde er auf die Vermuthung geführt, dass Aethyloxyd-

verbindungen und Methyloxydverbindungen im Allgemeinen als isomorph betrachtet werden können, aus demselben Grunde, wie Kaliumverbindungen mit Ammoniumverbindungen.

Trichloroxalsaures Methyloxyd, $\dot{\mathrm{Me}}\ddot{\mathrm{C}} + \mathrm{C}\mathrm{Cl}^3$, wird erhalten, wenn man krystallisirte Trichloroxalsäure in wasserfreiem Holzalkohol auflöst, die Lösung mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und destillirt. Aus dem Destillate wird der Aether mit Wasser ausgefällt. Es ist ein öläbnliches, farbloses Liquidum, welches nach Münze riecht und in Wasser untersinkt.

Kohlensaures Methyloxyd ist im isolirten Zustande noch unbekannt. Dumas und Peligot haben indessen gefunden, dass es in Verbindung mit anderen Körpern existirt. So haben sie ein Doppelsalz von *kohlensaurem Methyloxyd-Kali*, $\dot{\mathrm{Me}}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{K}}\ddot{\mathrm{C}}$, erhalten, als sie Holzgeist derselben Behandlung wie den Weinalkohol zur Bereitung des entsprechenden Aethylpräparats unterwarfen. Es ist ein weifses Salz von etwas gröfserer Beständigkeit, als die Aethylverbindung, scheint aber sonst noch wenig untersucht zu sein.

Das *Barytsalz*, $\dot{\mathrm{Me}}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{Ba}}\ddot{\mathrm{C}}$, wird nach denselben Chemikern erhalten, wenn man wasserfreie Baryterde in wasserfreiem Holzalkohol auflöst und trockenes Kohlensäuregas hineinleitet. Das Salz schlägt sich dann in feinen, perlmutterglänzenden Schuppen nieder, die mit Holzalkohol gewaschen werden. Das Salz ist löslich in Wasser, aber es wird sehr bald in dieser Lösung zersetzt in zweifach-kohlensaure Baryterde und in Holzalkohol.

Kohlenacichlorid-kohlensaures Methyloxyd, $2\,\dot{\mathrm{Me}}\ddot{\mathrm{C}} + (\ddot{\mathrm{C}} + \mathrm{C}\mathrm{Cl}^2)$, Chlorocarbonate de Methylène, entsteht, wenn Holzgeist gasförmiges Kohlenacichlorid, $\ddot{\mathrm{C}} + \mathrm{C}\mathrm{Cl}^2$, absorbirt, was unter Entwickelung von Wärme und Bildung von Chlorwasserstoffsäure geschieht. Die Verbindung löst sich in dem überschüssigen Holzalkohol auf, woraus sie durch Wasser ausgefällt wird. Man destillirt sie über Bleioxyd und lässt sie nachher mit Chlorcalcium in Berührung zur Entfernung von etwa beigemischtem Holzgeist. Sie ist eine farblose, dünne, sehr flüchtige Flüssigkeit von sehr durchdringendem Geruch, schwerer als Wasser, entzündbar und mit grüner Flamme verbrennend. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	8	25,438	Methyloxyd .	12,177
Wasserstoff . .	12	3,170	Kohlensäure .	11,646
Chlor	4	37,528	Kohlenchlorid	76,177
Sauerstoff . . .	8	33,864		

Atomgewicht = 2362,40. $2(C^2H^6O + CO^2) + (CO^2 + CCl^4)$. Die Erklärung der Bildung ist ganz dieselbe, welche bei der Aethyloxydverbindung angeführt worden ist.

Carbaminsaures Methyloxyd, $Me\dot{C} + NH^2\dot{C}$ (Urethylan). Die vorhergehende Verbindung ahmt auch darin die entsprechende Aethylverbindung nach, dass sie unter starker Wärmeentwickelung von kaustischem Ammoniak aufgenommen wird; bei dem freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit setzt sich zuerst Salmiak ab und nachher bleibt eine zerfliefsliche Salzmasse, die in der Evaporationsglocke in nadelförmigen Krystallen erhalten werden kann. Ihre Zusammensetzung ist nicht untersucht, aber aus der Analogie mit der Aethylverbindung lässt sich ihre Zusammensetzung mit Zuverlässigkeit einsehen.

Urencarbaminsaures Methyloxyd, $Me\dot{C} + NH^2\dot{C} + C^2H^2N^2O^2$ (Allophansaures Methyloxyd), ist von Richardson dargestellt worden. Es wird auf dieselbe Weise erhalten, wie die entsprechende Aethyloxydverbindung, und es schiefst aus dem, mit dem Dampf von wasserhaltiger Cyansäure gesättigten, warmen Holzalkohol in feinen, weifsen Krystallen an, welche mit Wasser wohl abgewaschen werden. Sie können bei + 100° getrocknet werden, aber sie zersetzen sich bei der trockenen Destillation dem gröfsten Theile nach. Sie sind löslich in Wasser, Weinalkohol und Holzalkohol, und mehr, wenn diese Lösungsmittel warm sind. Die Lösung in Wasser ist völlig neutral, und sie verhält sich gegen Reagentien ähnlich der von der Aethyloxydverbindung. Sie besteht, nach der Analyse von Richardson, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff .	6	30,543		
Wasserstoff .	12	5,074	Methyloxyd . .	19,494
Stickstoff .	4	23,725	Urencarbaminsäure	80,506
Sauerstoff .	6	40,658		

Die Mutterlauge, woraus sich diese Aetherart abgesetzt hat, giebt nach dem Verdunsten krystallisirtes carbaminsaures

Methyloxyd, gleichwie dies der Fall mit der Aethyloxydverbindung ist.

Aimé hat angegeben, dass, wenn man trockenes Chlorgas in eine Lösung von Quecksilbercyanid in wasserfreiem Holzalkohol einleitet, und sie dann in gelinder Hitze destillirt, im Anfange eine Aetherart mit dem Holzalkohol übergeht, die mit Wasser aus diesem ausgefällt werden kann, ganz so wie dies mit der entsprechenden Aethyloxydverbindung der Fall ist. Dieser Aether ist flüssig, hat 1,25 specif. Gewicht, siedet in einer niedrigeren Temperatur als + 50°, lässt sich entzünden und verbrennt mit einer rothen, an den Rändern grünen Flamme. Seine Zusammensetzung ist so beschaffen, dass er als eine Verbindung angesehen werden kann von cyansaurem Methyloxyd mit 1 At. Methylchlorür, $\dot{M}e\,\dot{C}y + MeCl$. Durch Wasser wird er ziemlich rasch zersetzt, durch kaustisches Ammoniak sogleich, aber die Producte davon sind nicht angegeben worden.

Formylsaures Methyloxyd, $\dot{M}e\,\overline{F}o$, Formiate de Methylène, wird am leichtesten erhalten durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit einem Ueberschusse von formylsaurem Kali, welches letztere vollkommen wasserfrei sein muss. Die Destillation geschieht im Wasserbade und die Vorlage ist stark abzukühlen. Zur Sicherheit wird das Destillat über wasserfreies formylsaures Kali rectificirt. Es ist eine farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit, die sehr flüchtig ist und deren Siedepunkt zwischen + 36 und + 38° liegt. Es besteht, nach der Analyse von Dumas und Peligot, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff .	4	40,043	Methyloxyd . .	38,337
Wasserstoff .	8	6,652	Formylsäure . .	61,663
Sauerstoff . .	4	53,305		

Atomgewicht = 750,40. $C^2H^6O + C^2H^2O^3$. Das specifische Gewicht in Gasform wurde bei Versuchen = 2,084 gefunden. Wenn 1 At. Formylsäure 2 Vol. ausmacht und sich diese mit 2 Vol. Methyloxydgas verbunden haben, ohne Condensation zu 4 Vol., so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung 2,0736.

Es verdient bemerkt zu werden, dass es ganz dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Atomgewicht hat, wie wasserhaltige Acetylsäure. Aber das specifische Gewicht dieser Säure

in Gasform ist, wenn die Temperatur nicht + 145° übersteigt, = 2,765, d. h. 2 Volumen Acetylsäure und 2 Vol. Wassergas haben sich von 4 zu 3 Vol. condensirt. Wird aber das specifische Gewicht der wasserhaltigen Acetylsäure bei + 200° bestimmt, so hat die Verbindung keine Condensation erlitten, und sie hat dann in Gasform dasselbe specifische Gewicht, wie formylsaures Methyloxyd.

Zweifach-basisches formylsaures Methyloxyd, $\dot{M}e^3\overline{F}o = \dot{M}e\overline{F}o + 2\dot{M}e$ (Formal, Kane; Formomethylal, Dumas). Diese Verbindung ist von Kane entdeckt worden. Man vermischt 2 Unzen Holzalkohol, und 2 Unzen pulverisirten Braunstein mit einem vorher bereiteten Gemische von 2 Unzen concentrirter Schwefelsäure und 2 Unzen Wasser in einer geräumigen und mit einer tubulirten Vorlage versehenen Retorte, welche, nachdem die Masse darin gut durchgeschüttelt ist, in ein Wasserbad gelegt wird; das Wasserbad wird gelinde erwärmt, bis die Masse in der Retorte anfängt zu schäumen, worauf das Feuer weggenommen wird. Die Destillation geschieht darauf von selbst, und die Vorlage wird dabei sehr abgekühlt erhalten. Hat das Schäumen nachgelassen, so legt man das Feuer wieder unter das Wasserbad, und wenn das Wasser darin zum Sieden gekommen ist, so wird die Destillation unterbrochen.

Das Destillat enthält nun den basischen Aether, gemengt mit ein wenig Aldehyd und aufgelöst in Holzalkohol. Es wird rectificirt, und was dann übergeht, ehe der Siedepunkt auf + 40° gestiegen ist, ist der neue Aether, welcher besonders aufgefangen wird. Auf ihn folgt ein Gemenge davon mit Holzalkohol und zuletzt dieser allein.

Der zuerst übergegangene Aether wird noch ein Paar Mal für sich rectificirt, bis er einen constanten Siedepunkt von + 38° hat. Er ist eine farblose Flüssigkeit, riecht angenehm, durchdringend, gewürzhaft, löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser und wird aus diesem wieder abgeschieden, wenn man Chlorcalcium darin auflöst. Er löst sich auch in Holzalkohol und wird daraus ebenfalls durch Chlorcalcium abgeschieden.

Er besteht, nach der von Dumas bestätigten Analyse von Kane, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	8	45,330	Methyloxyd .	65,098
Wasserstoff .	20	9,413	Formylsäure .	34,902
Sauerstoff . .	6	45,257		

Atomgewicht: 1325,76 . $3C^2H^6O + C^2H^2O^3$. In Gasform hat er, nach Kane's Versuchen 2,408 specif. Gewicht. Wenn sich 2 Vol. Formylsäuregas und 6 Vol. Methyloxydgas von 8 zu 6 Vol. condensirt haben, so ist das specifische Gewicht in Gasform 2,4423. Nach Kane wird dieser Körper durch Kalihydrat in Holzalkohol und in Formylsäure zersetzt.

Malaguti betrachtet auf den Grund seiner eigenen Versuche diesen Körper als ein Gemenge von formylsaurem Methyloxyd mit einem anderen Körper, welchen er *Methylal* nennt, und giebt an, dass durch fractionirte Destillationen das erstere abdestillirt werden kann, mit Zurücklassung des letzteren. Zur Bereitung des Methylals giebt er an, dass man den basischen Aether in einer Flasche mit seinem 1¾fachen Vol. Wassers vermischt, die Flasche verschliefst und das Gemische stehen lässt, bis er sich in dem Wasser aufgelöst hat. Dann wird ein wenig trockenes Kalihydrat hinzugesetzt, welches unter freiwilliger starker Erwärmung das formylsaure Methyloxyd zersetzt in Formylsäure und in Holzalkohol, wobei das Methylal, welches nun in der kalihaltigen Flüssigkeit unauflöslich ist, sich oben darauf ansammelt. Es hat folgende Eigenschaften:

Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit, welche den Geruch des basischen Aethers hat. Sein specif. Gewicht ist 0,8551 bei + 17°, und sein Siedepunkt + 42° unter 0‴,761 Barometerhöhe. Es löst sich in 3 Thln. Wasser und nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether. Malaguti giebt die Zusammensetzung zu $C^6H^{16}O^4$ an. Wie seine rationelle Zusammensetzung sein kann, ist nicht leicht einzusehen. Malaguti fand sein specif. Gewicht in Gasform = 2,645. Wenn sich alle 26 Vol. zu 4 condensirt haben, so ist das berechnete specif. Gewicht = 2,627. Hiernach sieht es wohl aus, als bestände es aus einer Methyloxydverbindung; aber wenn 1 At. Methyloxyd abgezogen wird, so bleibt $C^4H^{10}O^3$ übrig, und eine so zusammengesetzte Verbindung ist nicht bekannt.

Durch Chlor verwandelt es sich in einen flüssigen Körper, worin 12 At. Wasserstoff gegen 12 At. Chlor ausgewechselt worden sind, und 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff

sich zu Wasser verbunden haben. Das Uebrige kann dann zusammengesetzt betrachtet werden aus 1 At. wasserfreier Formylsäure und 2 At. Oxalchlorid $= C^2H^2O^3 + 2\text{C}\text{Cl}^3$. Lässt man es lange Zeit, z B. einen Monat lang unter Wasser liegen, so vereinigt sich die Säure allmälig mit dem Wasser, und das Oxalchlorid bleibt krystallisirt zurück.

Acetylsaures Methyloxyd, $\dot{M}e\bar{A}c$, Acetate de Methylène. Es wird erhalten durch Destillation eines Gemisches von 2 Thln. Holzgeist, 1 Thl. höchst concentrirter Acetylsäure und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure. Das Destillat wird auf geschmolzenes Chlorcalcium gegossen, welches sich mit dem überschüssigen Holzgeist vereinigt und den Aether abscheidet. Dieser wird abgenommen und zur Befreiung von überschüssiger Acetylsäure einige Male über fein vertheilte, wasserfreie Kalkerde destillirt. Ein geringer Rückstand von Holzgeist wird durch Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium weggenommen, und der Aether dann im Wasserbade davon abdestillirt.

Aus dem rohen Holzspiritus kann diese Verbindung in der gröfsten Menge erhalten werden. Es ist dies nämlich dieselbe Flüssigkeit, die von Reichenbach entdeckt und Mesit genannt wurde. Sie ist in der rohen Flüssigkeit in gröfserer Menge als der Holzgeist enthalten. Um sie rein darzustellen verfährt man auf folgende Art: Man concentrirt rohen Holzspiritus durch Umdestilliren, indem man die erste Hälfte des Destillates für sich nimmt. Dies ist eine gelbe Flüssigkeit, die aufser dem Aether ein wenig Holzspiritus, einen gelben Farbstoff und ein gelbes, leicht verharzbares Oel enthält. Man vermischt dieselbe mit kleinen Portionen von feinpulverigem Kalkhydrat und schüttelt damit gut um. Die Wirkung des zuerst zugesetzten Hydrats besteht darin, dass es eine Portion Oel zerstört, welches damit eine braune, harzige Masse bildet. Das ferner zugesetzte Hydrat färbt sich gelb, und so lange dies geschieht, fährt man mit dem Zusatz von Kalk fort. Indessen ist es nicht zu verhindern, dass nicht zugleich etwas von dem acetylsauren Methyloxyd zersetzt und Holzgeist gebildet werde. Die Flüssigkeit wird durch das Kalkhydrat niemals farblos, weil sie eine Portion Harzkalk aufgelöst enthält. Sie wird nun abgegossen und mit einer im Sieden gesättigten Lösung von Alaun nach und nach in kleinen Antheilen vermischt und damit gut umgeschüttelt. Dadurch wird der Harz-

kalk zersetzt und ausgefällt, das freie Ammoniak in der Flüssigkeit sättigt sich mit der Schwefelsäure des Alauns, und die Thonerde schlägt sich nieder in Verbindung mit Harz und Farbstoff, die noch aufgelöst waren. Durch Destillation erhält man nun eine farblose Flüssigkeit, die jedoch noch einen schwach brenzlichen Geruch hat. Sie wird nun mit einem fetten Oel geschüttelt, welches den brenzlichen Geruch wegnimmt und zur Reinigung neuer Portionen mehrere Male gebraucht werden kann. Hierauf wird die Flüssigkeit in einem Dumont'schen Filtrum durch Birkenkohle filtrirt und nachher durch Umdestilliren concentrirt. Dann wird sie auf geschmolzenes Chlorcalcium gegossen, wodurch sie allmälig in eine Lösung von Chlorcalcium in Wasser und Holzgeist und in acetylsaures Methyloxyd, welches oben aufschwimmt, geschieden wird. Es ist indessen noch sauer und muss einige Male über fein vertheilte wasserfreie Kalkerde rectificirt werden. Es trennt sich so schwer von der überchüssigen Acetylsäure, dass ich es ein ganzes Jahr lang über wasserfreier Kalkerde stehen lassen konnte, ohne dass es die Eigenschaft, bei Zusatz von etwas Wasser Lackmus zu röthen, verloren hatte. Wenn man von dem acetylsauren Methyloxyd einmal eine technische Anwendung machen sollte, so könnte man es in sehr grofsen Quantitäten aus dem rohen Holzspiritus auf diese Weise darstellen.

Der bei der trockenen Destillation von Laubholz erhaltene Theer verdankt seine liquide Beschaffenheit grofsentheils dem acetylsauren Methyloxyd, womit er eine höchst concentrirte Auflösung bildet. Reichenbach entdeckte es in diesem Theer, der jedoch, verglichen mit dem Holzspiritus, nur ganz unbedeutend davon enthält, so dass sich dessen Gewinnung daraus gewiss nicht lohnt, zumal da es dabei mit einer grofsen Menge Brandöl vermischt enthalten wird.

Das acetylsaure Methyloxyd ist eine dünne, farblose Flüssigkeit von angenehmem ätherartigen Geruch, im Ganzen sehr ähnlich dem des Holzgeistes, hat jedoch zugleich etwas knoblauchartiges. Sein Geschmack ist brennend. Sein specifisches Gewicht ungefähr 0,919 bei + 22°, sein Siedepunkt + 58° bei 0m762 Druck, nach Dumas und Peligot. Nach Pierre hat es 0,86684 specif. Gewicht bei 0°, und + 59°,5 Siedepunkt unter 0m,761 Barometerhöhe; aber damit es ohne Stofsen kocht,

muss grobes Glaspulver hineingelegt werden. Nach H. Kopp hat es 0,9085 specif. Gewicht bei + 21° und seinen Siedepunkt bei + 55°,7 unter 0m757 Druck. Es erhält sich noch bei — 35° leichtflüssig. Es löst Wasser auf und wird umgekehrt von Wasser gelöst, beide fast zur Hälfte ihres Gewichts. Es lässt sich nach allen Verhältnissen mit Wein- und Holzgeist und mit Aether vermischen. Aus diesen Lösungen in Wasser und Alkohol wird es von Chlorcalcium und selbst von Kalihydrat abgeschieden. Der abgeschiedene Aether enthält aber stets ein wenig Chlorcalcium aufgelöst. Es saugt Chlorgas unter Wärmeentwickelung auf und verwandelt sich in einen in Wasser unlöslichen, sehr beschwerlich riechenden Körper, auf den ich weiter unten zurückkomme. Es verbindet sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwickelung, so dass das Gemische sogleich in's Sieden geräth; die Producte dieser Einwirkung sind aber nicht untersucht. Mit trockenem Kalkhydrat geschüttelt, erwärmt es sich nach und nach und das Hydrat schwillt zu seinem mehrfachen Volumen auf, indem sich acetylsaure Kalkerde und Holzgeist bilden; es ist aber sehr schwierig, dasselbe vollständig zu zersetzen. Es löst verschiedene Salze, Pflanzensäuren, fette und flüchtige Oele auf, die letzteren werden durch geringen Wasserzusatz wieder gefällt. Es löst Harze auf, sie ziehen es selbst aus seiner Lösung in Wasser aus, und werden damit flüssig. Kautschuk löst es nicht auf. — Dumas und Peligot fanden dasselbe zusammengesetzt aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . . .	6	48,695	Methyloxyd . . .	31,08
Wasserstoff. . .	12	8,090	Acetylsäure . . .	68,92
Sauerstoff . . .	4	43,215		

Atomgewicht: 925,62. $C^2H^6O + C^4H^6O^3$. Sein Gas hat nach Dumas' und Peligot's Versuchen 2,563 specif. Gewicht Wenn sich 2 Vol. Acetylsäure und 2 Vol. Methyloxyd, ohne Condensation zu 4 Vol., verbunden haben, so ist es nach der Rechnung = 2,5577.

Diese Aetherart bietet das Thl. I., S. 15, angeführte Beispiel von Isomerie mit formylsaurem Aethyloxyd dar. Beide haben einerlei procentische Zusammensetzung, einerlei Atomgewicht und einerlei specifisches Gewicht in Gasform. Der Unterschied zwischen ihnen besteht darin, dass formylsaures Aethyloxyd in der Base C^2H^4 mehr enthält, was im acetyl-

sauren Methyloxyd in der Säure enthalten ist, und diese Anordnung bleibt bei ihren Verwandlungen mit Alkalien unverändert. Das erstere giebt niemals Acetylsäure und Holzalkohol, und das letztere niemals Formylsäure und Weinalkohol.

Succinylsaures Methyloxyd, $\dot{M}e\,\bar{S}c$, ist von Fehling dargestellt worden, auf dieselbe Weise, welche bei der Aethyloxydverbindung angeführt worden ist.

Diese Aetherart ist ein farbloses Liquidum, hat 1,1179 specif. Gewicht, + 198° Siedepunkt, und erstarrt bei + 16° krystallinisch. Sie ist fast unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Alkohol und in Aether, woraus sie bei Wärmegraden unter + 16° in Krystallen anschiefst. Sie besteht, nach Fehling's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	6	49,360	Methyloxyd . .	31,505
Wasserstoff . .	10	6,834	Succinylsäure . .	68,495
Sauerstoff . .	4	43,806		

Atomgewicht: 913,12 . $C^2H^6O + C^4H^4O^3$. Fehling fand das specif. Gewicht in Gasform 5,077. Wenn sich 2 Vol. Succinylsäure und 2 Vol. Methyloxyd von 4 zu 2 Vol. condensirt haben, so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung 5,0465.

Tartrylsaures Methyloxyd, von Guerin-Vary entdeckt, kann nicht in isolirter Form, sondern nur in Verbindung mit wasserhaltiger Tartrylsäure oder tartrylsauren Salzen dargestellt werden.

Zweifach-tartrylsaures Methyloxyd, $\dot{M}e\bar{T}r + \dot{H}\bar{T}r$, entsteht, wenn Tartrylsäure in dem gleichen Gewicht wasserfreien siedenden Holzgeistes aufgelöst wird. Setzt sich nach dem Erkalten Tartrylsäure ab, so mischt man noch Holzgeist hinzu und kocht von Neuem. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Syrupsconsistenz abgedampft und dann in die Evaporationsglocke über Schwefelsäure gestellt, wobei sie bis zum letzten Tropfen in Krystallen anschiefst. Diese bilden an den Enden quer abgestumpfte Prismen, sind farb- und geruchlos, schmecken sauer, aber nicht süfslich, wie die entsprechende Aethylverbindung. Sie sind entzündlich, schwerer als Wasser, werden in der Luft wenig feucht, sind in kaltem Wasser leicht, in siedendem nach allen Verhältnissen löslich, wobei jedoch viel Tartrylsäure und Holzgeist wieder gebildet werden. Auch in Wein- und Holzgeist sind sie löslich, aber wenig in Aether. Bei der trockenen Destillation werden sie zersetzt, sie schmel-

zen zuerst und geben dann Wasser, Holzgeist, acetylsaures Methyloxyd und zuletzt ein schweres, braunes, noch nicht untersuchtes Liquidum, welches vielleicht brenztraubensaures Methyloxyd enthält. Zweifach-tartrylsaures Methyloxyd krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung auch aus Wasser, wird aber eine solche Lösung anhaltend gekocht, so wird es vollständig zersetzt und in der Flüssigkeit bleibt nur Tartrylsäure. Die Verbindung löst Zink, Eisen und Zinn unter Wasserstoffentwickelung auf und bildet damit basische Doppelsalze. Nach G. Vary besteht sie aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	10	36,625	Methyloxyd . .	14,026
Wasserstoff . .	16	4,868	Wasser	5,484
Sauerstoff . .	12	58,507	Tartrylsäure . .	80,490

Atomgewicht $= 2051{,}04. (C^2H^6O + C^4H^4O^5) + (H^2O + C^4H^4O^5)$.

Das Atomgewicht der wasserfreien Verbindung ist 1938,56.

Mit unorganischen Basen bildet es Doppelsalze, aber diejenigen Basen, die mit Tartrylsäure schwer lösliche saure Salze geben, zersetzen es dabei leicht und bilden Bitartrate. Daher bereitet man die Doppelsalze am besten durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsauren Salzen. Die Producte von der trockenen Destillation dieser Doppelsalze sind nicht untersucht.

Tartrylsaures Methyloxyd-Kali, $\dot{Me}\bar{Tr} + \dot{K}\bar{Tr}$, krystallisirt in farblosen rechtwinkligen Prismen, ist schon in kaltem Wasser leicht löslich, wird aber beim Sieden der Auflösung in zweifach-tartrylsaures Kali und Holzgeist zersetzt. In fast wasserfreiem Holz- und Weingeist ist es unlöslich. Es enthält 4,23 Proc. Wasser.

Tartrylsaure Methyloxyd-Baryterde, $\dot{Me}\bar{Tr} + \dot{Ba}\bar{Tr} + \dot{H}$, wird durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Baryt und freiwilliges Verdunsten der gesättigten Lösung in Prismen krystallisirt erhalten. Durch Abdampfen in der Wärme entsteht ein Syrup, der nicht krystallisirt. Beim Kochen der Lösung schlägt sich tartrylsaurer Baryt nieder. Es ist in beiden Alkoholarten unlöslich. Bei der trockenen Destillation giebt es bei ungefähr $+ 150^0$ bis $+ 160^0$ eine syrupdicke Flüssigkeit, welche beim Verdunsten eine nicht untersuchte, krystallisirende Substanz absetzt, die mit oxalsaurem Methyloxyd keine Aehnlichkeit hat. Dumas und Peligot erhielten das tartrylsaure

Doppelsalz durch Vermischen einer Lösung von Baryterde in Holzgeist mit einer Lösung von Tartrylsäure in demselben Lösungsmittel. Es fällt dann in gelatinösem Zustand nieder und kann mit Holzgeist ausgewaschen werden. In diesem Zustand wird es von Wasser zersetzt und hinterlässt körnigen, tartrylsauren Baryt. Es glückte ihnen nicht durch gleiche Behandlung mit Oxalsäure, Essigsäure und Benzoësäure Niederschläge hervorzubringen.

Tartrylsaures Methyloxyd-Bleioxyd ist in Wasser sehr schwer löslich und fällt aus einer Lösung von acetylsaurem Bleioxyd durch Zumischung des sauren tartrylsauren Salzes. Der Niederschlag wird nach einiger Zeit krystallinisch.

Tartrylsaures Methyloxyd-Silberoxyd ist ein weifser, flockiger, in Wasser etwas löslicher Niederschlag.

Traubensaures Methyloxyd ist nicht in isolirter Form darstellbar, sondern nur in Verbindung mit wasserhaltiger Traubensäure und traubensauren Salzen. Es ist von Guerin-Vary entdeckt.

Zweifach-traubensaures Methyloxyd, $\dot{M}\bar{U}v + \dot{H}^2\bar{U}v$, wird wie die Tartrylsäure-Verbindung erhalten, krystallisirt in rechtwinkligen Prismen, und enthält 1 At. Wasser mehr als die letztere, der sie sonst sich ähnlich verhält. Die hauptsächlichste Abweichung davon besteht darin, dass sie mit Natron gesättigt werden kann, ohne das sich zweifach-traubensaures Natron bildet. Das *Kalisalz* krystallisirt in regelmäfsigen Prismen und gleicht in jeder Hinsicht dem Tartrylsäuredoppelsalz. Das *Barytsalz* krystallisirt in Prismen, deren einer Seitenwinkel 119° hat und die mit Winkeln von 130° und 87° gegen die Basis geneigt sind. Es enthält 4 At. Krystallwasser, wovon 3 beim Verwittern weggehen. Das nicht verwitterte Salz erweicht bei + 60°, und bei 100° sublimirt eine krystallinische Substanz davon ab, bei 105° schmilzt es und geräth bei 120° in's Sieden, bei 175° wird es gelb und bei 205° ist die Zersetzung in vollem Gang. Das verwitterte Salz giebt erst bei 130° ein Sublimat. Diese sublimirte Substanz ist dieselbe wie von dem tartrylsauren Salz. Das Barytdoppelsalz ist in warmem Wasser viel löslicher als in kaltem. In concentrirtem Alkohol beiderlei Art ist es unlöslich.

Citronensaures Methyloxyd, $\dot{M}e\bar{C}i$, ist noch nicht im isolirten Zustande hervorgebracht worden. Bei der Bereitung kommt sehr viel darauf an, ob man zur Lösung in dem Holz-

alkohol die nicht fatiscirende Säure oder die fatiscirende im fatiscirten Zustande anwendet. St. Evre versuchte es auf die Weise hervorzubringen, dass er die Citronensäure, über deren vorherigen Zustand nichts angegeben worden ist, in wasserfreiem Holzalkohol auflöste, die Lösung mit Salzsäuregas sättigte und dann destillirte. Dabei gingen zuerst Methylchlorür, Holzalkohol und Salzsäure über. Aber als dabei der Siedepunkt auf + 90° gestiegen war, kam ein gelbliches Liquidum, welches erst nach 24 Stunden Krystalle von 3 bis 4 Centimeter Länge und zuweilen sternformig zusammengewachsen abgesetzt hatte. Diese Krystalle wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	18	46,198	Methyloxyd . .	29,487
Wasserstoff . .	28	5,969	Citronensäure . .	49,570
Sauerstoff . .	14	47,833	Aconitsäure . .	20,943

Atomgewicht: 2926,88 . $2\,(C^2H^6O + C^4H^4O^4) + (C^2H^6O + C^4H^2O^3)$, oder 2 At. citronensaures und 1 At. aconitsaures Methyloxyd.

Das Liquidum, woraus sich diese Krystalle abgesetzt hatten, war ätherartig und gab bei der Analyse:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	16	43,68	Methyloxyd . . .	20,91
Wasserstoff . .	24	5,44	Citronensäure . .	79,09
Sauerstoff . .	14	50,88		

Atomgewicht: 2751,68 . $2\,C^2H^6O + 3\,C^4H^4O^4$, was also $= \dot{M}e\bar{C}i + \dot{M}e\bar{C}i^2$ wäre. Aber es kann auch $2\,\dot{M}e\bar{C}i + \dot{H}\bar{A}cn$ sein. Ueber sein Verhalten zu unorganischen Basen scheinen keine Versuche angestellt worden zu sein. Es muss sich doch damit vereinigen können, und dann dürfte es sich durch die Analyse des Salzes herausstellen, ob es aus $2\,\dot{M}e\bar{C}i + \dot{R}\bar{C}i$, oder aus $2\,\dot{M}e\bar{C}i + \dot{R}\bar{A}cn$ besteht.

Buttersaures Methyloxyd, $\dot{M}e\bar{B}u$, wird nach Pelouze und Gelis auf dieselbe und eben so leichte Weise erhalten, wie die Aethyloxydverbindung.

Es ist farblos, dünnflüssig, hat einen eigenthümlichen Geruch, welcher an Holzalkohol erinnert, ist leicht entzündlich, hat nach Pierre 1,02928 specif. Gewicht bei 0° und seinen Siedepunkt bei + 102°. Aber das Sieden wird leicht stofsend, wobei die Temperatur auf + 107° oder + 108° steigt, aber mit einer Art Explosion des Dampfes auf + 102° fällt. Dieses

wird durch Einlegen von Platindraht oder Osmium-Iridium vermieden.

Es ist fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Wein- und Holzalkohol, so wie auch in Aether. Sein Atomgewicht ist 1276,00, und sein Gas hat, nach Pelouze's Versuchen 3,54 specif. Gewicht. Wenn sich 2 Vol. Buttersäure und 2 Vol. Methyloxyd ohne Condensation zu 4 Vol. verbunden haben, so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung 3,5232.

Benzoësaures Methyloxyd, $\dot{M}e\overline{B}z$, Benzoate de Methylène, entsteht, wenn 2 Thle. Benzoësäure, 1 Thl. wasserfreier Holzgeist und 2 Thl. concentrirte Schwefelsäure zusammen destillirt werden. Man kann 2 bis 3 Mal neue Mengen von Holzgeist zum Rückstand in die Retorte giefsen und wieder destilliren und dadurch neue Mengen von Aether erhalten. Das Destillat enthält den Aether in Holzgeist gelöst, der davon in einem offenen Gefäfse abgedunstet wird; das Wasser wird nachher mit Chlorcalcium weggenommen und der Aether mit Bleioxyd destillirt. Was übergeht, ehe der Siedepunkt + 198° erreicht hat, enthält Holzgeist und wird besonders aufgefangen; nachher kommt der reine Aether. Man erhält ihn auch durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit wasserfreiem benzoësauren Kali. Er ist ein farbloses, öliges Liquidum von angenehmem, ätherartigen Geruch. Sein specif. Gewicht ist 1,10 bei + 17°, und sein Siedepunkt + 198°,5 bei 0m761 Druck.

Er ist unlöslich in Wasser, löslich in den Alkoholarten und in Aether. Dumas und Peligot fanden ihn zusammengesetzt aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	16	70,628	Methyloxyd . .	16,905
Wasserstoff . .	16	5,867	Benzoësäure . .	83,095
Sauerstoff . .	4	23,505		

Atomgewicht: 1701,76, $C^2H^6O + C^{14}H^{10}O^3$. Das specifische Gewicht in Gasform ist nach Versuchen 4,717. Wenn sich 2 Vol. Benzoësäure und 2 Vol. Methyloxyd ohne Condensation zu 4 Vol. verbunden haben, so ist das specifische Gewicht nach der Rechnung 4,6744.

Spirsaures Methyloxyd, $\dot{M}e\dddot{S}p$ (Gaultheriasäure), hat das Ungewöhnliche, dass es in der Natur fertig gebildet vorkommt, nämlich in einem Strauch, Gaultheria procumbens (Palommier, Wintergreen), welcher in New-Jersey in Nordamerika wächst.

Aus den Blättern desselben wird durch Destillation mit Wasser ein flüchtiges Oel bereitet, welches wegen seines angenehmen Geruchs in den Parfümerie-Handel kommt und Huile de Palommier, Oil of Wintergreen genannt wird. Dasselbe Oel kann aus den Blumen mit Alkohol ausgezogen und durch Wasser aus diesem ausgefällt werden, welcher Umstand beweist, dass es schon fertig gebildet in der Pflanze enthalten ist. Der gröfste Theil von diesem Oel wird von spirsaurem Methyloxyd ausgemacht, worin aber auch eine geringe Portion von einem flüchtigen Oele aufgelöst ist, welches keine Aetherart ist, und welches, wenn man die Aetherart durch Kalihydrat in Spirsäure und in Holzalkohol verwandelt, unverändert übrig bleibt *).

Procter, welcher zuerst das im Handel vorkommende Oel einer chemischen Untersuchung unterwarf, machte die Entdeckung, dass es aus einem sauren Oele bestehe, welches in kaltem Kalihydrat aufgelöst werden konnte, mit Zurücklassung des neutralen. Er fand, dass das saure Oel eigenthümliche Salze mit Basen bildete, und er nannte es daher Gaultheriasäure; aber er fand auch, dass sie sich beim Behandeln mit Kali im Ueberschuss in der Wärme in Spirsäure verwandelte.

Das eigentliche Verhältniss wurde dann auf eine sinnreiche Weise von Cahours ausgemittelt, welcher darlegte, dass Procter's Gaultheriasäure spirsaures Methyloxyd war, und dass die Verwandlung in der Abscheidung von Methyloxyd, verwandelt in Holzalkohol, besteht. Diese Aetherart hat nämlich dieselbe Eigenschaft, wie spirsaures Aethyloxyd, sich ohne Abscheidung der organischen Base mit 1 At. von einer unorganischen Base zu einem in der Reaction neutralen Salze vereinigen zu können, aus dem aber, wenn man es in der Wärme mit noch einem oder mehreren Atomen von unorganischen Basen behandelt, das Methyloxyd, in Holzalkohol verwandelt, abgeschieden wird.

*) Dieses Oel beträgt nur einen geringen Theil. Es hat einen pfefferartigen Geruch und Geschmack; sein Siedepunkt ist + 166°. Es besteht aus $C^{10}H^{16}$, ohne Sauerstoff. Es kann von dem im Handel vorkommenden Oele abdestillirt werden, weil es flüchtiger ist, als das spirsaure Methyloxyd, indem es schon übergeht, ehe der Siedepunkt von diesem erreicht ist. Ein wenig spirsaures Methyloxyd folgt mit, welches dann durch Rectification mit Kalilauge darin zerstört wird.

Um das natürliche spirsaure Methyloxyd zu bekommen, schüttelt man das flüchtige Oel der Gaultheria mit einer kalten Lösung von Kalihydrat, lässt das neutrale Oel sich abscheiden, und fällt den Aether aus der Verbindung mit Kali durch Uebersättigen mit Salzsäure aus. Dann wird er mit Wasser gewaschen, durch schwaches Erhitzen getrocknet und destillirt.

Künstlich wird er hervorgebracht, wenn man 2 Thle. Spirsäure und 2 Thle. Holzalkohol vermischt, 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen nach einander hinzusetzt und das Gemische destillirt. Das Destillat ist eine Lösung des Aethers in Holzalkohol, woraus der erstere abgeschieden wird, wenn man trockenes Chlorcalcium darin auflöst. Er ist vollkommen identisch mit dem natürlichen.

Das spirsaure Methyloxyd ist ein ölähnliches Liquidum, riecht angenehm, stark und lange anhaltend, schmeckt erwärmend, hat 1,18 specifisches Gewicht und + 222° Siedepunkt. Es lässt sich unverändert überdestilliren. Wasser löst ein wenig davon auf, so dass es davon Geruch und Geschmack bekommt. Diese Lösung bekommt eine violette Farbe, wenn man sie mit einigen Tropfen von einer Eisenoxydsalz-Lösung vermischt. War das Wasser mit dem Aether gesättigt, so wird diese Farbe reich und tief. Von Weinalkohol, Holzalkohol und Aether wird es nach allen Verhältnissen aufgelöst. Es besteht, nach Cahours' Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	16	63,20	Methyloxyd . .	15,127
Wasserstoff . .	16	5,25	Spirsäure . . .	84,873
Sauerstoff . .	6	31,55		

Atomgewicht: 1901,76 . $C^2H^6O + C^{14}H^{10}O^5$. Das specifische Gewicht in Gasform fand Cahours = 5,42. Wenn sich 2 Vol. Spirsäure und 2 Vol. Methyloxyd ohne Condensation zu 4 Vol. verbunden haben, so ist das specifische Gewicht 5,2272.

Es vereinigt sich mit 1 At. von unorganischen Basen zu eigenthümlichen Salzen, welche so zu betrachten sein dürften, dass sie 1 At. Säure mit 2 At. Base enthalten, und woraus das Methyloxyd abgeschieden wird, wenn in der Wärme noch 1 At. von der unorganischen Base hinzukommt. Wir wollen sie *methyloxyd spirsaure* Salze nennen.

Methyloxydspirsaures Kali, $\dot{K}\ddot{Sp} + \dot{Me}$, wird erhalten, wenn man eine starke Lösung von Kalihydrat, welches frei von kohlensaurem Kali sein muss, mit spirsaurem Methyloxyd, im geringen Ueberschuss hinzugesetzt, schüttelt, wobei sich das Salz in perlmutterglänzenden Blättern abscheidet. Nachdem das Liquidum abgelaufen ist, wird die Salzmasse mit einer sehr geringen Quantität eiskalten Wassers gewaschen und dann zwischen Löschpapier ausgepresst. Darauf wird es in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, welcher kohlensaures Kali ungelöst zurücklässt, wenn dieses eingemengt war, und die Lösung der Verdunstung im luftleeren Raume überlassen, wobei das Salz daraus in feinen, dem Amianth ähnlichen Nadeln anschiefst. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, und wird es noch feucht erhitzt, so geht Holzalkohol daraus weg, während spirsaures Kali zurückbleibt. Das krystallisirte Salz enthält 1 Atom Wasser auf 2 Atome Salz.

Methyloxydspirsaures Natron, $\dot{Na}\ddot{Sp} + \dot{Me}$, verhält sich ganz ähnlich wie das Kalisalz, aber es ist nicht völlig so leicht löslich.

Methyloxydspirsaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{Sp} + \dot{Me}$, bildet sich, wenn man den Aether, einen Tropfen nach dem anderen, in gesättigtes Barytwasser tröpfelt, so lange sich dabei noch ein Niederschlag bildet. Ist das Barytwasser warm, so bleibt ein kleiner Theil in der Lösung zurück, der sich dann beim Erkalten in Krystallschuppen absetzt. Das Salz enthält 1 Atom Krystallwasser.

Die Salze von Bleioxyd, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd werden durch doppelte Zersetzung mit dem Kalisalze niedergeschlagen.

Legt man Kalium in kleinen Portionen nach einander in diese Aetherart, so entwickelt sich ein Gas, und die Masse erstarrt, selbst wenn sie bei + 100° erhalten wird, und bald darauf tritt ein Punkt ein, wo sie sich entzündet, ungeachtet aller Sorgfalt, um dies zu vermeiden, indem eine reichliche schwarze Masse zurückbleibt.

Wird ein Gemenge von spirsaurem Methyloxyd mit wasserfreier Baryterde der Destillation unterworfen, so zersetzt sich der Aether mit Hervorbringung eines wohlriechenden flüchtigen Oels, welches aus $C^{16}H^{14}O^{2}$ besteht, und welches auch aus Dragonsäure erhalten wird, wenn man sie mit einem Ueberschuss von Kalkerde oder Baryterde destillirt.

Bromspirsaures Methyloxyd. Setzt man Brom in kleinen Quantitäten nach einander zu wasserfreiem spirsauren Methyloxyd, so entwickelt sich Wärme und Bromwasserstoffsäure. Wenn die Masse dann beim Erkalten erstarrt, so hört man mit dem Zusetzen von Brom auf. Ist kein Ueberschuss von Brom hinzugekommen, so erhält man eine krystallisirende Verbindung, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen Brom ausgewechselt worden ist. Bei einem Ueberschuss an Brom bildet sich im Verhältnisse zu diesem eine andere Verbindung, in welcher 2 Aequivalente Wasserstoff gegen 2 Aequivalente Brom ausgewechselt worden sind, und welche ebenfalls krystallisirt, aber um so viel schwerer löslich ist, als die erstere, dass beide durch Krystallisation getrennt werden können. Man wäscht das Product zuerst mit kaltem und schwachem Spiritus, um es von Bromwasserstoffsäure zu befreien, und dann löst man es in concentrirtem siedenden Alkohol auf, worauf beim Erkalten Krystalle von der höheren Bromverbindung daraus anschiefsen, von denen noch mehr erhalten werden, wenn man den Alkohol zur Hälfte abdunstet und den Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlässt. Wenn sich dann keine glänzende Krystallblätter von der höheren Bromverbindung mehr absetzen, so giefst man die Mutterlauge davon ab und überlässt sie sich selbst, worauf dann die niedrigere Bromverbindung daraus allmälig anschiefst. Die Krystalle werden dadurch gereinigt, dass man sie in wenigem siedenden Alkohol bis zur Sättigung auflöst und beim Erkalten daraus wieder anschiefsen lässt. Cahours nennt sie *Salicylate de methylène monobromé*; wir wollen sie *bromspirsaures Methyloxyd* nennen.

Es schiefst in feinen nadelförmigen, seideglänzenden Krystallen an, welche eigenthümlich ätherartig riechen, bei + 55° schmelzen und in stärkerer Hitze sublimirt werden können, wobei sich aber immer ein wenig zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Es besteht, nach Cahours' Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . . .	16	41,605	Methyloxyd . .	9,958
Wasserstoff . . .	14	3,024	Bromspirsäure .	90,042
Brom	2	34,602		
Sauerstoff . . .	6	20,769		

Atomgewicht: 2888,90 . $C^2H^6O + C^{14}H^8Br^2O^5$. Es giebt mit Basen Salze, gleichwie das nicht bromhaltige spirsaure Methyloxyd, und beim Erhitzen mit Kali im Ueberschuss giebt es Holzalkohol und bromspirsaures Kali, woraus die Bromspirsäure durch Säuren abgeschieden werden kann. Von kaustischem Ammoniak wird es allmälig aufgelöst und es bildet damit ein bromhaltiges Amid, welches beim Sättigen des Ammoniaks mit einer Säure in weifsen Flocken niederfällt, die sich in Alkohol lösen und beim Verdunsten des Alkohols daraus krystallisiren. Wird aber die Lösung destillirt, so geht zuerst der Ueberschuss an Ammoniak weg, und darauf folgt eine schwefelgelbe Masse, welche in der Vorlage krystallisirt, und welche das Amid der bromfreien Spirsäure $= NH^2 + C^{14}H^{10}O^4$ ist.

Die höhere Bromverbindung wird allein erhalten, wenn man den Aether mit Brom im Ueberschuss behandelt, wodurch darin 2 Aequivalente Wasserstoff gegen 2 Aequivalente Brom ausgewechselt werden. Wie lange man auch hierauf einen Ueberschuss an Brom im Sonnenlicht darauf wirken lässt, so geht die Auswechselung nicht weiter. Cahours nennt sie *Salicylate de methylène bibromé*, wir wollen sie *bibromspirsaures Methyloxyd* nennen.

Diese Aetherart wird von Brom und von Bromwasserstoffsäure wie die vorhergehende gereinigt und aus Alkohol krystallisirt erhalten. Beim Erkalten schiefst sie daraus in glänzenden Blättern an, aber bei freiwilliger Verdunstung in Prismen, welche, wenn sie einen Ueberschuss an Brom enthalten, einen Stich in's Gelbe haben. Sie schmilzt bei + 100° und sublimirt sich in etwas höherer Temperatur, ohne alle Zersetzung. Sie ist unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether. Sie verhält sich gegen Alkalien und Ammoniak wie die vorhergehende, und in allen dadurch entstandenen Verbindungen ist 1 Aequivalent Wasserstoff weniger und 1 Aequivalent Brom mehr enthalten, als in denen der vorhergehenden.

Sie besteht, nach Cahours' Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . . .	16	31,009		
Wasserstoff . . .	12	1,932	Methyloxyd . .	7,422
Brom	4	51,579	Bibromspirsäure	92,578
Sauerstoff . . .	6	15,480		

Atomgewicht: 3876,041 . $C^2H^6O + C^{14}H^6Br^4O^5$.

Chlorspirsaures Methyloxyd. Das spirsaure Methyloxyd giebt mit Chlor entsprechende Verbindungen; aber da die erstere schwierig vollkommen rein von spirsaurem Methyloxyd zu erhalten ist, so machte Cahours das bichlorspirsaure Methyloxyd hauptsächlich zum Gegenstande seiner Untersuchung, besonders, da ein Ueberschuss an Chlorgas, selbst in lange fortgesetztem Sonnenscheine, auch nicht mehr als 2 Aequivalente Wasserstoff gegen Chlor auswechselt.

Das letztere von diesen schiefst aus Alkohol in langen, prismatischen Nadeln an, welche bei einem Ueberschuss einen Stich in's Gelbe haben, die aber beim Umkrystallisiren farblos werden. Es schmilzt bei + 100° und sublimirt sich darüber hinaus unverändert. Es ist unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether, und es verhält sich gegen Alkalien und Ammoniak den Bromverbindungen völlig analog. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	16	43,495
Wasserstoff	12	2,710
Chlor	4	32,083
Sauerstoff	6	21,712

Atomgewicht: 2763,36 . $C^2H^6O + C^{14}H^6Cl^4O^5$.

Zimmtsaures Methyloxyd, $\dot{M}e\,\bar{C}m$, wird nach Emil Kopp erhalten, wenn man Zimmtsäure in Holzalkohol aufschlämmt, die Masse in gelinder Wärme mit Salzsäuregas sättigt, den Aether daraus mit Wasser fällt, ihn trocknet und über Bleioxyd rectificirt. Er ist ein ölähnliches, farbloses Liquidum, welches angenehm aromatisch riecht, 1,106 specif. Gewicht und + 241° Siedepunkt hat.

Valeriansaures Methyloxyd, $\dot{M}e\,\bar{V}l$, wird nach Hermann Kopp erhalten, wenn man 3 Thle. valeriansaures Natron, 3 Thle. Schwefelsäure und 4 Thle. Holzalkohol zusammen destillirt, wobei das Destillat häufig wieder zurückgegossen wird. Das zuletzt erhaltene Destillat wird mit Wasser vermischt, welches den Aether ausfällt, den man durch Schütteln mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron von freier Säure befreit, dann mit Wasser auswäscht, über Chlorcalcium trocknet und für sich rectificirt, wobei das, was übergeht, ehe der Siedepunkt + 114° erreicht hat, abgenommen wird,

darauf folgt der reine Aether. Wenn sich der Siedepunkt nachher wieder erhöht, wird die Destillation unterbrochen.

Es ist eine leicht bewegliche, klare, farblose Flüssigkeit, riecht gewürzhaft, zugleich dabei an Valeriana und an Holzalkohol erinnernd, hat 0,8806 specif. Gewicht bei $+16^0$, und $+114^0$ Siedepunkt. Es besteht, nach Kopp's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	12	62,117		
Wasserstoff . .	24	10,320	Methyloxyd . .	19,824
Sauerstoff . .	4	27,563	Valeriansäure .	80,176

Atomgewicht: 1451,20 . $C^2H^6O + C^{10}H^{18}O^3$.

Lecanorsaures Methyloxyd, $\dot{Me}\overline{Lec}$, ist von Schunck entdeckt und beschrieben worden. Man löst die Säure in siedendem Holzalkohol und destillirt die Lösung im Wasserbade bis zur Trockne. Der Rückstand wird in einer getroffenen Quantität siedenden Wassers aufgelöst, woraus dann beim Erkalten das lecanorsaure Methyloxyd anschiefst in seideglänzenden Nadeln, welche wie die entsprechende Aethyloxyd-Verbindung aussehen und die Flüssigkeit ganz anfüllen. Nach dem Trocknen haben sie ein glänzendes, krystallinisches Ansehen. Es kann sublimirt werden, ist leichter löslich in Wasser, als die entsprechende Aethyloxyd-Verbindung, und der Theil, welchen das Wasser nicht im Sieden aufzulösen vermag, schmilzt darin. Es vereinigt sich mit Salzbasen, ohne zersetzt zu werden, und es löst sich daher in kaltem Kalihydrat auf, woraus es durch Säuren wieder abgeschieden wird. Kocht man es mit Kali, so zersetzt es sich in Alkohol, Kohlensäure und in Orcin. Es besteht, nach Schunck's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	20	59,157		
Wasserstoff . .	22	5,405	Methyloxyd . .	11,327
Sauerstoff . .	9	35,438	Lecanorsäure .	88,673

Atomgewicht: 2539,68 . $C^2H^6O + C^{18}H^{16}O^8$.

Schleimsaures Methyloxyd, $\dot{Me}\overline{Mu}$, ist von Malaguti entdeckt und beschrieben worden. Es wird ganz auf dieselbe Art, wie die entsprechende Aethylverbindung erhalten, nur dass man Holzgeist statt Weingeist anwendet. Es ist farblos, fest, krystallisirt und nicht flüchtig. Es krystallisirt sowohl aus Wasser als aus Alkohol beim Erkalten der in der Wärme gesättigten Lösung oder beim Verdunsten derselben. Die Krystalle

sind nicht leicht regelmäfsig zu erhalten, scheinen aber flache sechsseitige Prismen mit rhombischer Basis zu sein. Die aus einer siedend gesättigten Lösung in Alkohol sich absetzenden Krystalle haben dieselbe Abweichung von denen aus Wasser, deren bei der Aethylverbindung erwähnt wurde, und scheinen auf ungleiche Modificationen der darin enthaltenen Säure zu deuten. Die Krystalle aus Wasser haben 1,53 specif. Gewicht, die aus Alkohol nur 1,48. In siedendem Wasser ist die Verbindung leicht löslich, braucht aber 210 Thle. siedenden Alkohols von 0,814 specif. Gewicht, und setzt sich beim Erkalten fast ganz wieder ab. Sie schmilzt nicht in der Wärme, und fängt erst bei + 163° an zersetzt zu werden, ohne zu schmelzen, schwärzt sich dabei und giebt ein schwarzes Oel. Bei + 173° geräth die Masse in Fluss, bläht sich auf und giebt brennbare Gase. Nach Malaguti's Analyse besteht dieser Aether aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	8	40,378	Methyloxyd . .	19,33
Wasserstoff . .	14	5,870	Schleimsäure .	80,67
Sauerstoff . .	8	53,752		

Atomgewicht: 1488,32 . $C^2H^6O + C^6H^8O^7$.

Korksaures Methyloxyd, $\dot{M}e\overline{Sub}$, wird, nach Laurent, auf dieselbe Art, wie die entsprechende Aethylverbindung hervorgebracht, der sie aufserdem im Ansehen und übrigen Eigenschaften so sehr gleicht, dass sie nur schwierig von einander zu unterscheiden sind. Specif. Gewicht = 1,014 bei + 18°. Wird korksaures Methyloxyd in einer verschlossenen Flasche mit kaustischem Ammoniak übergossen stehen gelassen, so verwandelt es sich in einigen Tagen in einen krystallisirten Körper, welcher, mit kaltem Spiritus gewaschen und dann in siedendem Alkohol aufgelöst, regelmäfsig daraus anschiefst. Er ist nicht analysirt worden, aber er scheint das Amid der Korksäure, das Suberamid, zu sein.

Dragonsaures Methyloxyd, $\dot{M}e\overline{Dr}$, ist von Cahours dargestellt und untersucht worden. Man vermischt gleiche Theile Dragonsäure, wasserfreien Alkohol und concentrirte Schwefelsäure, wobei die Flüssigkeit eine tief carminrothe Farbe annimmt, und destillirt das Gemische. Zuerst geht ein wenig Holzalkohol über, darauf folgt der Aether in Gestalt eines Oels, welches in der Vorlage erstarrt. Das Destillat wird mit einer

warmen Lösung von kohlensaurem Natron vermischt und darauf mit reinem Wasser gewaschen, worauf man den Aether zwei bis drei Mal aus Alkohol umkrystallisirt.

Das dragonsaure Methyloxyd krystallisirt in weifsen, glänzenden Schuppen, hat einen angenehmen, aber schwachen Anisgeruch und einen brennenden Geschmack, schmilzt zwischen + 46° und + 47°, und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Der Siedepunkt ist hoch, aber es destillirt unverändert über. Es ist unlöslich selbst in warmem Wasser, aber es löst sich leicht in Alkohol und in Aether auf. Nach Cahours' Analyse besteht es aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff	18	65,103	Methyloxyd	13,851
Wasserstoff	20	6,009	Dragonsäure	86,149
Sauerstoff	6	28,888		

Atomgewicht: 2076,96 . $C^2H^6O + C^{16}H^{14}O^5$. Durch starke Kalilauge wird es in Dragonsäure und in Holzalkohol verwandelt.

Bromdragonsaures Methyloxyd, $\dot{M}e + C^{16}H^{12}Br^2O^5$, wird wie die entsprechende Aethyloxyd-Verbindung gebildet. Es ist ein fester Körper, welcher wohl ausgewaschen und dann aus Alkohol krystallisirt wird.

Es bildet kleine durchsichtige Prismen, schmilzt in einer etwas erhöhten Temperatur, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Weinalkohol und Holzalkohol, weniger leicht in Aether. Durch Kochen mit Kalihydrat wird es in Bromdragonsäure und in Holzalkohol verwandelt.

Chlordragonsaures Methyloxyd, $\dot{M}e + C^{16}H^{12}Cl^2O^5$, wird wie die Aethyloxyd-Verbindung bereitet, und ist in allen Beziehungen der vorhergehenden ähnlich.

Dragonsalpetersaures Methyloxyd, $\dot{M}e\dddot{N} + C^{16}H^{12}O^4$, wird wie die Aethyloxyd-Verbindung erhalten, und ist auch dieser ganz ähnlich. Es krystallisirt in breiten, gelblichen Blättern, schmilzt bei + 100° und sublimirt sich in einer etwas höheren Temperatur. Es ist unlöslich in Wasser, wird in der Wärme leicht von Weinalkohol und Holzalkohol aufgelöst, und schiefst daraus beim Erkalten fast vollständig wieder an. Durch Kalihydrat wird es wie die vorhergehenden zersetzt.

Anilsalpetersaures Methyloxyd, $\dot{M}e\ddot{\ddot{N}} + C^{14}H^8O^4$. Wird spirsaures Methyloxyd mit rauchender Salpetersäure behandelt,

während man das Gefäfs von aufsen abkühlt, so erhitzt es sich sehr stark, aber es entwickelt sich dabei nur wenig Gas, und die Masse erstarrt bald nachher krystallinisch. Das neue Product ist anilsalpetersaures Methyloxyd. Es wird in siedendem Wasser geschmolzen, um daraus freie Salpetersäure auszuziehen, und dann wird es einige Mal in Alkohol aufgelöst und daraus krystallisirt. Es bildet dann äufserst feine, gelbliche Nadeln, schmilzt zwischen + 88 und + 90°, und es kann mit Vorsicht unverändert sublimirt werden. Es löst sich nicht in kaltem Wasser, schmilzt in siedendem, und das erkaltende Wasser setzt einige Krystalle davon ab. Es löst sich leicht in siedendem Alkohol auf und die Lösung erstarrt beim Erkalten, wenn sie gesättigt war. Es ist unlöslich in Ammoniak, aber auflöslich in kaustischem Kali. Cahours glaubt, dass es damit Salze bilde, die er aber nicht untersucht hat. Durch Kochen damit wird es zersetzt, indem Holzalkohol abgeschieden und anilsalpetersaures Kali in der Flüssigkeit gebildet wird. Durch fortgesetzte Einwirkung wird es in ein Gemenge von anilsalpetersaurem und pikrinsalpetersaurem Methyloxyd und zuletzt in Pikrinsalpetersäure verwandelt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	16	48,773		
Wasserstoff . .	14	3,545	Methyloxyd . .	11,674
Stickstoff . .	2	7,104	Anilsalpetersäure	88,326
Sauerstoff . .	10	40,578		

Atomgewicht: 2364,34 . $C^2H^6O + N^2O^5 + C^{14}H^8O^4$. Mit Ammoniak bildet es dasselbe Amid, wie die entsprechende Aethyloxyd-Verbindung.

Margarinsaures Methyloxyd, $\dot{M}e^2\overline{M}gr$, wird wie die Aethyloxyd-Verbindung erhalten, und ist dieser ganz ähnlich.

Zweifach-talgsaures Methyloxyd, $\dot{M}e^2\overline{S}tr + \dot{H}^2\overline{S}tr$, wird leicht auf die Weise erhalten, dass man 1 Thl. Talgsäure mit 2 Thln. Holzalkohol und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure 30 bis 40 Minuten lang digerirt, wobei es sich oben auf der Flüssigkeit ansammelt. Nach dem Waschen und Erkalten ist es ein festes, halb durchscheinendes, krystallinisches Fett, welches bei + 85° schmilzt. Im Uebrigen gilt davon, was bei der entsprechenden Aethyloxydverbindung angeführt worden ist.

Oelsaures Methyloxyd, $\dot{M}e\overline{O}l$, wird wie die Aethyloxyd-

Verbindung erhalten, und ist ein flüssiges Oel von 0,879 spesifischem Gewichte bei + 18°. Durch Salpetersäure verwandelt es sich in das folgende.

Elaidinsaures Methyloxyd, $\dot{\mathrm{Me}}\,\overline{\mathrm{El}}$, ebenfalls ein flüssiges Oel von 0,872 specifischem Gewicht bei + 18°.

Capronsaures Methyloxyd, $\dot{\mathrm{Me}}\,\overline{\mathrm{C}}\mathrm{pro}$, wird wie die Aethyloxyd-Verbindung gebildet, welcher es im Geruch, Geschmack und in den übrigen Verhältnissen auch völlig ähnlich ist.

Capransaures Methyloxyd, $\dot{\mathrm{Me}}\,\overline{\mathrm{C}}\mathrm{pra}$. Ueber diese Verbindung gilt dasselbe, was über die vorhergehende gesagt worden ist. Sie besteht, nach Fehling's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	18	68,401	Methyloxyd . .	14,553
Wasserstoff . .	36	11,364	Capransäure . .	85,447
Sauerstoff . . .	4	20,235		

Atomgewicht: 1976,80 . $C^2H^6O + C^{16}H^{30}O^3$. Fehling fand das specifische Gewicht in Gasform = 5,45. Wenn 1 At. Capransäure 2 Vol. ausmacht und sich diese mit 2 Vol. Methyloxyd ohne Condensation zu 4 Vol. verbunden haben, so ist das specifische Gewicht nach der Rechnung 5,4618.

Methyloxyd-Kali. Gleichwie sich das Aethyloxyd mit wasserfreiem Kali vereinigen kann, so scheint dies auch mit dem Methyloxyd der Fall zu sein. Weidmann und Schweitzer legten kleine Stücke Kalium in wasserfreien Holzalkohol; sie oxydirten sich darin und wurden mit Entwickelung von Wasserstoff aufgelöst. Zuletzt war Wärme dazu erforderlich, wodurch sich die Masse färbte und dickflüssig wurde. Beim Erkalten erstarrte sie krystallinisch, und aus dieser Masse konnte dann der Ueberschuss an Holzalkohol in der Wärme verflüchtigt werden. Nach einem analytischen Versuche ziehen sie den Schluss, dass die krystallinische Masse eine Verbindung von 1 At. $\dot{\mathrm{K}}\dot{\mathrm{Me}}$ mit 1 At. Holzalkohol an der Stelle von Krystallwasser gewesen sei. Die Analyse stimmte jedoch nicht recht befriedigend mit dieser Annahme überein. Der Gegenstand muss weiter bearbeitet werden.

Methyl.

Alle Gründe, welche zur Annahme des organischen Radicals Aethyl berechtigen, veranlassen auch das Radical Methyl

anzunehmen, welches aber eben so wenig, wie jenes, für sich darstellbar ist, wiewohl sich aus seinem Oxyd der Sauerstoff auswechseln lässt gegen Schwefel, mit welchem es eine Schwefelbase bildet, und gegen Salzbilder, womit es Haloidverbindungen hervorbringt.

Das Methyl besteht aus:

		Atome.	Procente.
Kohlenstoff	. .	2	80,051
Wasserstoff	. .	6	19,949

Atomgewicht 187,68. Wenn, wie es am wahrscheinlichsten ist, das Methyloxydgas aus 2 Volumen Methylgas und 1 Vol. Sauerstoffgas besteht, condensirt von 3 zu 2 Vol., so entspricht 1 At. Methyl 2 Vol., und das specifische Gewicht seines Gases ist dann 1,03695. Dieses Verhältniss stimmt auch vollkommen mit den specifischen Gewichten überein, welche seine Verbindungen mit Salzbildern haben, in welchen sich eine gleiche Anzahl von Volumen in Gasform ohne Condensation vereinigt haben.

Schwefelmethyl, $\acute{\mathrm{Me}}$, wird erhalten, wenn man Schwefelkalium, $\acute{\mathrm{K}}$, oder Schwefelcalcium, $\acute{\mathrm{Ca}}$, mit schwefelsaurem Methyloxyd destillirt. Regnault bereitet es aus Schwefelkalium, $\acute{\mathrm{K}}$, welches er in wasserfreiem Holzalkohol auflöst, und dann gasförmiges Methylchlorür sich in dieser Lösung condensiren lässt. Das Gemische wird dann aus einer tubulirten Retorte destillirt, während fortwährend das Chlorürgas in die Retorte geleitet wird. Das Schwefelmethyl destillirt mit Holzalkohol über und wird aus diesem mit Wasser ausgefällt, worauf man es mit Chlorcalcium trocknet und rectificirt.

Das Schwefelmethyl ist ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum, welches äufserst widrig riecht, 0,845 specif. Gewicht bei + 21°, und + 41° Siedepunkt hat. Wasser löst es wenig auf, nimmt aber den Geruch davon an. Mit Alkohol und Aether lässt es sich nach allen Verhältnissen vermischen. Es besteht, nach Regnault's Analyse, aus:

		Atome.	Procente.
Kohlenstoff	. .	2	38,679
Wasserstoff	. .	6	9,639
Schwefel		1	51,682

Atomgewicht: 388,43 . C^2H^6S. Regnault fand das spe-

cifische Gewicht des Gases 2,115. Wenn sich 1 Vol. Schwefelgas und 2 Vol. Methylgas von 3 zu 2 Vol. condensirt haben, so ist das berechnete specifische Gewicht 2,1467.

Methyl-Sulfhydrat, $\acute{M}e\acute{H}$, (Methylen-Mercaptan, Schwefelwasserstoff-Schwefelmethyl), wird ganz analog der entsprechenden Aethylverbindung erhalten. Es ist zuerst von Dumas und Peligot angedeutet, und nachher von Gregory dargestellt worden. Man destillirt das schwefelsaure Methyloxyd-Kali oder das Kalksalz mit einem Sulfhydrat, indem man eine schwache Lösung von Kalihydrat in die Vorlage vorschlägt und dieselbe so kalt wie möglich hält. Die übergehende Flüssigkeit vermischt sich nicht mit der Lauge; man trennt sie davon und destillirt sie über Chlorcalcium. Es riecht wie die Aethylverbindung, aber noch unangenehmer. Es ist sehr flüchtig und siedet schon bei + 21°. In einer Lösung von acetylsaurem Bleioxyd bildet es einen gelben Niederschlag. Es vereinigt sich mit grofser Begierde mit Quecksilberoxyd, und bildet damit Wasser und Schwefelmethyl-Schwefelquecksilber. Dieses ist ein farbloses Salz, löslich in Alkohol, und aus der im Kochen gesättigten Lösung beim Erkalten in weifsen, glänzenden, bei + 100° nicht schmelzbaren Blättern krystallisirend.

Im Allgemeinen giebt das Schwefelmethyl mit anderen Schwefelbasen ähnlich beschaffene Verbindungen, wie das Schwefeläthyl, aber diese sind noch nicht studirt worden.

Methyl-Sulfocarbonat, $\acute{M}e\ddot{C}$, ist von Cahours dargestellt und beschrieben worden. Es wird erhalten, wenn man concentrirte Lösungen von schwefelsaurem Methyloxyd-Kalk und Kalium-Sulfocarbonat vermischt und destillirt, wobei diese Verbindung mit den Wasserdämpfen übergeht, in Gestalt eines gelblichen Oels, welches in Wasser untersinkt. Es wird dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Es ist ein gelbes Liquidum, riecht stark und durchdringend, hat 1,159 specifisches Gewicht bei + 18°, und sein Siedepunkt fällt zwischen + 204° und + 205°. Es ist kaum löslich in Wasser, aber leicht auflöslich in Alkohol und in Aether. Es besteht, nach Cahours' Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	3	26,052
Wasserstoff . .	6	4,328
Schwefel . . .	3	69,620

Atomgewicht: 865,05 . $C^2H^6S + CS^2$. Sein Gas hat nach Versuchen 4,652 specifisches Gewicht. Wenn 1 At. Kohlensulfid 2 Vol. ausmacht und sich diese mit 2 Vol. Schwefelmethyl verbunden haben, condensirt von 4 zu 2 Vol., so ist das berechnete specifische Gewicht 4,7815.

Salpetersäure oxydirt es und bildet damit viel freie Schwefelsäure. Von Kalihydrat in Alkohol wird es in Methyloxy-Sulfocarbonat verwandelt, und in ein gelbliches Oel, welches Methyl-Bisulfuret zu sein scheint.

Methyl-Oxysulfocarbonat ist sowohl von Zeise, als auch von Cahours dargestellt worden. Wenn man Kalihydrat in Holzalkohol auflöst und dann Kohlensulfid bis zur völligen Sättigung zusetzt, so schiefst, ganz so wie es bei der Aethylverbindung angegeben worden ist, ein Kalisalz in glänzenden Krystallen daraus an. Dieses Salz ist Kalium-Methyl-Oxysulfocarbonat, $\dot{K}\ddot{C} + \dot{M}e\ddot{C} + 2(\acute{K}\acute{\acute{C}} + \acute{M}e\acute{\acute{C}})$. Die Auflösung desselben in Wasser giebt mit den Auflösungen anderer Salze entsprechende Verbindungen mit den Basen dieser Salze. Aber von diesen Verbindungen ist nichts mehr bekannt, als dass sie existiren.

Wird das Kalisalz in wasserfreiem Holzalkohol aufgelöst und Jod in einer getroffenen Quantität hinzugesetzt, so setzt sich Schwefel in Krystallen ab, Jodkalium fällt nieder, und es wird ein Gas entwickelt, welches Kohlenoxydgas ist, verunreinigt durch ein wenig Wasserstoffsulfid. Das Jod wird hinzugesetzt, gerade bis die Flüssigkeit anfängt eine Farbe zeigen zu wollen, worauf man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, welches einen schweren, bräunlichen, ölähnlichen Körper abscheidet, aus welchem bald Schwefel auskrystallisirt. Gehörig von diesem Schwefel befreit, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt, ist er ein leichtflüssiges, schwach gelbliches Liquidum, dessen Geruch stark, anhaltend und gewürzhaft, aber unangenehm ist. Er schmeckt süfs, hat nach Zeise 1,17 specifisches Gewicht und + 154° Siedepunkt. Nach Cahours ist das specifische Gewicht 1,143 bei + 15° und der Siedepunkt zwischen + 170° und + 172°. Er destillirt unverändert über, entzündet

sich nicht eher, als bis er erwärmt worden ist, und verbrennt dann mit leuchtender Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Er besteht nach den übereinstimmenden Versuchen beider aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	9	29,486
Wasserstoff .	18	1,899
Schwefel . .	6	55,532
Sauerstoff . .	3	13,083

Atomgewicht: 2292,90 . $C^2H^6O\dot{C} + 2C^2H^6S\overset{\prime\prime}{C}$. Das specifische Gewicht in Gasform fand Cahours = 4,66. Wenn 1 At. kohlensaures Methyloxyd, gleichwie das kohlensaure Aethyloxyd, 2 Vol. ausmacht, und jedes Atom Methyl-Sulfocarbonat ebenfalls 2 Vol. entspricht, und sich dann diese 6 Vol. ohne Condensation vereinigt haben, so ist das berechnete specifische Gewicht des Gases 4,2245.

Wird eine geringere Quantität von Methyl-Oxysulfocarbonat mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol digerirt, so setzt sich nach einigen Stunden kohlensaures Kali ab, gebildet aus dem ganzen Kohlengehalt, und der Alkohol enthält dann Methylsulfhydrat aufgelöst.

Methyl-Bisulfuret, $\overset{\prime\prime}{Me}$, ist von Cahours untersucht und beschrieben worden. Es wird auf dieselbe Weise erhalten, wie die entsprechende Aethylverbindung, aus $\overset{\prime\prime}{K}$ und schwefelsaurem Methyloxyd-Kalk, die man in concentrirten Lösungen vermischt und destillirt. War das Kalium-Bisulfuret frei von überschüssigem Schwefel, so geht der gröfste Theil zwischen + 110° und + 120° über. Es wird über Chlorcalcium getrocknet und dann für sich destillirt, was man nicht länger fortsetzt, als bis der Siedepunkt + 116° erreicht hat. Dann wird die Vorlage gewechselt, und nun geht die reine Verbindung zwischen + 116° und + 118° über; darauf erhöht sich der Siedepunkt auf + 160° bis + 170°. Bei dieser Rectification theilt sich die Verbindung partiell in Monosulfuret, woraus das, was bis zu + 116° übergeht, gröfstentheils besteht, und in Trisulfuret, welches bei + 160° bis zu Ende übergeht.

Das Methyl-Bisulfuret ist ein farbloses, ganz klares Liquidum, welches das Licht stark bricht, und welches einen unerträglichen, anhaltenden Knoblauchgeruch hat. Sein specif. Ge-

wicht ist 1,046 bei + 18°, sein Siedepunkt ungefähr + 117°. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. In Wasser ist es kaum auflöslich, aber es lässt sich mit Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen vermischen. Es besteht, nach Cahours' Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	2	25,500
Wasserstoff . .	6	6,355
Schwefel . . .	2	68,145

Sein Atomgewicht: 589,18. $C^2 H^6 S^2$. Gas hat 3,827 specifisches Gewicht, nach Cahours Versuchen. Wenn sich 2 Vol. Schwefelgas und 2 Vol. Methylgas von 4 zu 2 Vol., oder 1 Vol. Schwefelgas und 2 Vol. Methylsulfuretgas von 3 zu 2 Vol. condensirt haben, so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung 3,2565.

Von verdünnter Salpetersäure wird es nicht angegriffen, aber eine Säure von mittlerer Stärke zersetzt es mit Heftigkeit, wobei sich eine eigenthümliche gepaarte Schwefelsäure bildet, deren Zusammensetzung noch nicht untersucht worden ist. Ihr *Kalisalz* schiefst in asbestähnlichen Nadeln an, das *Barytsalz* in glänzenden Tafeln. Mit Strontianerde, Kalkerde und mit Bleioxyd bildet sie ebenfalls leicht lösliche und krystallisirende Salze.

Methyl-Trisulfuret, $\overset{'''}{Me}$, wird, nach Cahours, erhalten, wenn man Fünffach-Schwefelkalium mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Methyloxyd-Kalk destillirt. Anfangs geht eine Portion Bisulfuret über, aber bei + 200° destillirt das Trisulfuretum über in Gestalt eines schwach gelblichen Liquidums, welches im Uebrigen dem Vorhergehenden sehr ähnlich ist, und welches, nach Cahours' Analyse, besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	2	19,02
Wasserstoff . .	6	4,74
Schwefel . . .	3	76,24

Atomgewicht: 789,93. $C^2 H^6 S^3$.

Die Verbindungen des Methyls mit Selen und Tellur sind noch nicht bekannt.

Methylchlorür, Me Cl, Chlorohydrate de Methylène. Man

erhält es, wenn 1 Thl. Holzgeist, 2 Thle. Chlornatrium und 3 Thle. concentrirter Schwefelsäure zusammen destillirt werden. Auch erhält man es durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit wasserfreiem Chlornatrium. Es ist gasförmig und kann über Wasser aufgefangen werden, das zwar etwas davon absorbirt, es zugleich aber von Holzgeist, Salzsäure und schwefliger Säure reinigt. Dieses Gas lässt sich nicht bei — 18° condensiren; es ist farblos, riecht ätherartig, hat 1,731 specif. Gewicht, ist entzündbar und verbrennt mit leuchtender, grün gesäumter Flamme. Wasser löst davon sein 2,8faches Volumen auf, bekommt dadurch einen ätherartigen Geruch und süfslichen Geschmack, röthet aber nicht Lackmus und fällt nicht salpetersaures Silber. Diese Verbindung besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	2	23,811
Wasserstoff	6	5,934
Chlor	2	70,255

Atomgewicht: 630,96 . $C^2 H^6 Cl^2$. Wenn sich 2 Volumen Chlorgas und 2 Vol. Methylgas ohne Condensation zu 4 Vol. vereinigt haben, so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung = 1,7437, was so nahe, als man erwarten kann, mit dem durch directe Wägung gefundenen übereinstimmt.

Dumas und Peligot fanden, dass dieses Gas beim Hindurchleiten durch ein erhitztes Porcellanrohr unverändert bleibt, bis das Rohr glüht, wo dann Salzsäure und eine brennbare Gasart entsteht, die sich über Wasser aufsammeln lässt, angezündet mit gelber Flamme brennt, und erst mit Hülfe des Lichts von Chlor condensirt wird.

Als diese Versuche angestellt wurden, waren Dumas und Peligot von der theoretischen Ansicht geleitet, dass sowohl die Aethyl-, als auch die Methyl-Verbindungen aus 1 Atom von einer Kohlenwasserstoff-Verbindung, $C^2 H^4$, und 1 Atom Wasser beständen. Da in dem Methylchlorür 1 Aequivalent Salzsäure die Stelle des Wassers ersetzen würde, so rechneten sie darauf, dass das brennbare Gas, welches dabei gebildet wird, ein anderes als Elaylgas sein würde, und sie nannten es *Methylène*. Die gröfsere Schwierigkeit, womit sich dieses Gas mit Chlor vereinigt, und die gelbe Farbe, welche die Flamme davon beim Verbrennen annimmt, schienen auszuwei-

sen, dass es Verschiedenheiten von dem Elaylgas besafs. Aber diese Verschiedenheiten können leicht dadurch erklärt werden, dass sich das Rohr, worin die Zersetzung geschah, im Inneren mit Kohle überkleidete, wodurch das Gas mit sehr viel CH^4 und selbst mit reinem Wasserstoffgas gemengt erhalten worden sein musste. Bei einem, mehrere Jahre nachher angestellten Versuche leiteten Dumas und Stafs das Methylchlorürgas über ein erhitztes Gemenge von festem Kalihydrat und ungelöschtem Kalk, indem sie erwarteten, dass, gleichwie das Aethylchlorür Chlorkalium und Elaylgas giebt, das Methylchlorür Chlorkalium und Methylengas geben würde, aber sie erhielten Chlorkalium, formylsaures Kali und reines Wasserstoffgas.

Methylbromür, MeBr, ist von Pierre dargestellt und untersucht worden. Nach seiner Vorschrift wird es auf folgende Weise bereitet: Man giefst 200 Thle. wasserfreien Holzalkohol in eine tubulirte Retorte mit Vorlage, löst 50 Thle. Brom bei einer Temperatur unter + 6° darin auf und legt dann allmälig und stets bei derselben niedrigen Temperatur 7 Thle. Phosphor in kleinen, wohl abgetrockneten Stücken hinein. Darauf lässt man die Temperatur sich auf + 7° bis + 8° erhöhen. Der Phosphor fängt bald an auf das Brom einzuwirken und er schmilzt darauf mit Erhöhung der Temperatur. Man kühlt wieder unter + 6° ab, giefst das Liquidum von dem Phosphor ab und in eine tubulirte Retorte, und fügt wieder hinzu, was während der ersten Operation übergegangen ist. Die Retorte wird mit einem stark abkühlenden Apparate in Verbindung gesetzt, und die Destillation, welche schon in einer sehr niedrigen Temperatur geschieht, muss mit grofser Vorsicht ausgeführt werden, wenn das stofsende Kochen nicht nachtheilig werden soll. Dabei gehen Methylbromür und Holzalkohol über, sauer von Bromwasserstoffsäure. Das Destillat wird bei 0° abgekühlt und mit eiskaltem Wasser vermischt, wodurch das Methylbromür ausgefällt wird. Man wäscht es dann mit einem schwach alkalischen, abgekühlten Wasser und darauf mit reinem Wasser. Dann wird es bei 0° auf Chlorcalcium gegossen und nach 24 Stunden in einem Wasserbade von + 20° bis + 25° und mit Chlorcalcium in der Vorlage wieder abdestillirt. Zuletzt wird es noch einmal für sich destillirt, wobei die Wärme des Bades nicht + 22° übersteigen darf.

Das Methylbromür ist eine farblose Flüssigkeit, hat einen durchdringenden, etwas lauchartigen Aethergeruch, ein specif. Gewicht von 1,66443 bei 0°, und bleibt noch bei — 35°,5 leicht flüssig. Sein Siedepunkt ist + 13° unter 0^{m},759 Luftdruck, aber es lässt sich wegen des stofsenden Siedens nicht sicher bestimmen. Es ist etwas löslich in Wasser, so dass, wenn man zur Bereitung mehr Holzalkohol anwendet, als vorgeschrieben worden ist, der gröfste Theil von dem Aether beim Vermischen mit Wasser in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Durch Auflösen von festem Chlorcalcium kann es jedoch daraus abgeschieden werden. Von Weinalkohol, Holzalkohol und Aether wird es leicht aufgelöst. Es besteht, nach Pierre's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	2	12,654
Wasserstoff .	6	3,153
Brom	2	84,193

Atomgewicht: 1187,30 . $C^2H^6Br^2$.

Methyljodür, MeI, Hydriodate de Methylène. Es wird aus Holzalkohol mit Jod und Phosphor bereitet, unter Beachtung aller der Vorsichtsmafsregeln und Handgriffe, welche bei der Bereitung der Aethyloxyd-Verbindung angegeben worden sind. Um es völlig rein von Wasser und Jodwasserstoffsäure zu erhalten, lässt man es über geschmolzenem Chlorcalcium stehen, dem man ein wenig fein geriebenes Bleioxyd zugesetzt hat, und destillirt es nach 24 bis 48 Stunden davon wieder ab.

Das Methyljodür ist ein farbloses, neutrales Liquidum, welches nicht auf Jod reagirt, weder auf der Haut, noch auf Stärke, und welches bei — 35° leichtflüssig bleibt. Es färbt sich allmälig gelb, selbst wenn man es in einem angefüllten und verschlossenen Gefäfse aufbewahrt, worauf es aber bei einer Rectification wieder farblos wird, indem das Färbende im Rückstande bleibt. Der Dampf davon reizt zu Thränen und sticht in den Augen. In den offenen Mund eingesogen bewirkt er Speichelfluss und an den Zähnen das Gefühl von Stumpfwerden. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit violetter Flamme. In Wasser ist es bis zu einem gewissen Grade löslich, so dass, wenn nicht das Destillat bis zu 0° abgekühlt und es mit eiskaltem Wasser ausgefällt wird, man leicht von dem Niederschlage verlieren kann. In Weinalkohol,

Holzalkohol und in Aether löst es sich leicht auf. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	2	8,471
Wasserstoff . .	6	2,111
Jod	2	89,418

Atomgewicht: 1773,67 . $C^2H^6J^2$. Dumas und Peligot fanden das specif. Gewicht in Gasform = 4,888. Wenn sich 2 Vol. Jod und 2 Vol. Methyl zu 4 Vol. vereinigt haben, so wiegt es nach der Rechnung 4,9023.

Was nach seiner Bereitung in der Retorte zurückbleibt, soll, nach Dumas und Peligot, aufser Jodwasserstoffsäure, phosphoriger Säure und Phosphorsäure, eine Portion zweifach-phosphorsaures Methyloxyd enthalten.

Methylfluorür, MeF, Hydrofluate de Methylène, entsteht durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit Fluorkalium. Die Operation ist ganz gut in Glasgefäfsen ausführbar, die davon nicht angegriffen werden. Das Fluorür entwickelt sich als Gas und wird über Wasser aufgefangen. Es hat einen angenehmen, ätherartigen Geruch, 1,186 specif. Gewicht, ist entzündbar und verbrennt mit blauer Flamme und Entwickelung von Fluorwasserstoffsäure. Wasser absorbirt sein 1½faches Vol. von diesem Gas. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	2	8,471
Wasserstoff . .	6	2,111
Fluor	2	89,418

Atomgewicht: 432,13 . $C^2H^6F^2$. Wenn 2 Vol. Fluorgas, berechnet nach dem Atomgewichte des Fluors, und 2 Vol. Methylgas sich zu 4 Vol. vereinigt haben, so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung 1,4422.

Methylcyanür, MeCy, Hydrocyanate de Methylène, wird durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit wasserfreiem Cyankalium erhalten. Das Product ist liquid, aber nicht weiter beschrieben.

Das Methylcyanür kann sich mit anderen Cyanverbindungen und mit Salzen vereinigen. Zwei solcher Verbindungen sind von Gregory entdeckt und beschrieben worden.

Wenn man in einer concentrirten Lösung von Kaliumeisencyanür schwefelsaures Methyloxyd-Kali auflöst, oder die Auf-

lösung des letzteren der ersteren zumischt und abdampft, so krystallisirt zuerst eine bedeutende Quantität eines gelben Salzes aus; wenn von diesem nichts mehr erhalten und die Flüssigkeit eingetrocknet und mit Alkohol ausgekocht wird, so löst dieser ein farbloses Salz auf; diese beiden Salze enthalten Methylcyanür. Die Flüssigkeit wird durch diese Zersetzung alkalisch.

Das *gelbe Salz*, $\mathrm{Me\,Cy} + 3\,\mathrm{Fe\,Cy} + 4\,\mathrm{K\,Cy} + 8\,\dot{\mathrm{H}}$, krystallisirt in blassgelben, quadratischen Tafeln, zum Verwechseln ähnlich dem Blutlaugensalze. Es ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol von 0,845 specif. Gewicht, verliert in der Wärme Krystallwasser und wird undurchsichtig. Sein Wassergehalt beträgt 13,5 Proc. Bei der trockenen Destillation wird es zersetzt und entwickelt ein knoblauchartig riechendes Gas. Die Zusammensetzung dieses Salzes wird durch die obige Formel ausgedrückt; es scheint ein Doppelsalz von 1 At. Methyl-Eisencyanür mit 2 At. Kalium-Eisencyanür $(\mathrm{Me\,Cy} + \mathrm{Fe\,Cy}) + 2(\mathrm{Fe\,Cy} + 2\,\mathrm{K\,Cy})$ zu sein.

Das *weifse Salz* setzt sich beim Erkalten des Alkohols krystallinisch ab, es sieht dem schwefelsauren Methyloxyd-Kali sehr ähnlich und enthält kein Wasser. Bei der trockenen Destillation giebt es einen nach Aether und Knoblauch riechenden Dampf, bläht sich auf und hinterlässt zuletzt farbloses zweifach-schwefelsaures Kali. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt es Cyanwasserstoffsäure. Nach Gregory's Analyse besteht es aus $\mathrm{Me\,Cy} + 2\,\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{S}}^2 + (\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{M}}\mathrm{e}\dddot{\mathrm{S}})$. Bei der Bildung zersetzen 3 At. schwefelsaures Methyloxyd-Kali 3 At. Kaliumeisencyanür, wobei 1 At. von jedem dieser beiden Salze gebildet und 2 At. Kali in Freiheit gesetzt werden, welche die alkalische Reaction der Flüssigkeit veranlassen.

Methyl-Rhodanür, $\mathrm{Me\,C^2N^2S^2}$, ist von Cahours dargestellt und untersucht worden. Es wird erhalten, wenn man gleiche Theile Rhodankalium und schwefelsaures Methyloxyd-Kali mit einer sehr kleinen Quantität Wasser destillirt, was jedoch wegen eines stofsenden Siedens schwierig geschieht. Die Retorte muss 10 Mal gröfser sein, als sie es sonst für die Masse zu sein brauchte, wenn man das durch das Stofsen stattfindende Ueberspritzen vermeiden will. Das Destillat ist ein schweres, gelbliches Liquidum, welches über Chlorcalcium getrocknet und dann für sich rectificirt wird.

Es ist ein klares, farbloses Liquidum, welches betäubend riecht, und 115⁰ specif. Gewicht bei + 16⁰ hat. Sein Siedepunkt liegt zwischen + 132⁰ und + 133⁰. Wasser nimmt den Geruch davon an, löst es aber nur unbedeutend auf. Dagegen ist es nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether auflöslich. Salpetersäure von mittlerer Stärke löst es in der Wärme auf, aber es scheidet sich beim Erkalten unverändert wieder ab. Es besteht, nach Cahours' Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	4	32,858		
Wasserstoff . .	6	4,094	Methyl . . .	20,523
Stickstoff . .	2	19,143	Rhodan . . .	79,477
Schwefel . .	2	43,905		

Atomgewicht = 914,48 . $C^2H^6 + C^2N^2S^2$. Das specifische Gewicht in Gasform fand Cahours zwischen 2,549 und 2,57. Wenn 1 Aequivalent Rhodan, gleich den übrigen Salzbildern, 2 Vol. entspricht und sich diese mit 2 Vol. Methylgas ohne Condensation zu 4 Vol. vereinigt haben, so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung 2,527.

Es absorbirt im Tageslichte langsam Chlorgas und setzt dabei schöne Krystalle ab, welche Chlorcyan sind. Aufserdem bildet sich ein schweres, gelbes Oel, welches in Berührung mit Ammoniak erstarrt. Von Kalihydrat in Wasser wird es in der Kälte wenig angegriffen. Von Kalihydrat in Alkohol wird es in der Wärme in Ammoniak und in Methyl-Bisulfuret verwandelt. Das Kali ist mit Cyansäure und mit Kohlensäure verbunden. Durch Ammoniak wird es bald in einen braunen, huminartigen Körper und in eine geringe Quantität von einem krystallisirbaren Stoff verwandelt. Durch Zweifach-Schwefelkalium in Alkohol wird es gerade auf in Methyl-Bisulfuret und in Rhodankalium zersetzt.

Verwandlung der Methylverbindungen durch Chlor.

Methyläthergas mit Chlor. Ein Gemenge von diesen beiden Gasen ist sehr gefährlich zu behandeln, weil es oft gewaltsam explodirt, ohne bemerkbare Veranlassung, und durch

das Umherwerfen der Splitter von dem Apparate kann leicht Schaden herbeigeführt werden.

Der erste Versuch hierüber wurde von Malaguti angestellt, dem es, ungeachtet der Apparat zerschmettert wurde, glückte, eins von den Producten, welche dabei entstehen, zu erhalten und zu analysiren. Nachher nahm Regnault diesen Versuch vor, dem es glückte, die Wasserstoff-Aequivalente in dem Methyloxyd nach einander auszuwechseln, und die Producte aufzusammeln und zu studiren. Bei diesen Versuchen liegt die eigentliche Gefahr in der Auswechselung des ersten Wasserstoff-Aequivalents, indem das Product, was dann entstanden ist, ohne Gefahr mit mehr Chlor behandelt werden kann.

Regnault stellte seine Versuche in demselben Apparate an, welcher schon bei der Verwandlung des Aethylchlorürs durch Chlorgas angeführt worden ist. Der Ballon ist anfangs mit trockener Luft gefüllt, und die Gase werden getrocknet an den entgegengesetzten Seiten hineingeleitet, wo sich die Mündungen der Röhren gerade mit dem Tubulus endigen, so dass die Gase sich gehörig mit der Luft mischen können, ehe sie sich berühren. Dabei ist darauf zu achten, dass das Methyläthergas in einigem Ueberschuss vorhanden ist, d. h. dass etwas mehr als 1 Vol. Methyläthergas auf 2 Vol. Chlorgas hineingeleitet wird. Das Einleiten der Gase muss langsam geschehen, so dass der Ballon stets nur wenig von dem Gemenge enthält. Der Versuch wird in einem wohl erleuchteten Zimmer angestellt, in welches aber der Sonnenschein nicht unmittelbar einfällt. Die Gase mischen sich anfangs, ohne dass sie sich vereinigen, und dies kann eine ganze Stunde fortdauern, aber zuletzt sieht man öläbnliche Tropfen auf der Innenseite des Ballons sich bilden, und darauf geht die Vereinigung ohne Unterbrechung vor sich, so lange Gas zugeleitet wird.

Das gebildete Product sammelt sich in der Flasche unter dem Ballon an, und es wird von Salzsäure und Methyläthergas, welche es absorbirt enthalten kann, durch Destillation befreit, wobei diese zuerst weggehen.

Das Product ist ein sehr leichtflüssiges Liquidum, welches die Augen reizt und einen erstickenden Geruch hat, ganz so wie Kohlen-Aci-Chloridgas. Es raucht in feuchter Luft, der Rauch hat einen sauren Geruch, weil die Feuchtigkeit der Luft

wasserhaltige Säure daraus fällt, welche den sichtbaren Rauch bilden. Das Liquidum hat 1,315 specif. Gewicht bei + 20°. Sein Siedepunkt ist + 102°, und es destillirt unverändert über. Wasser löst es sehr langsam auf und wird dadurch sauer. Was sich noch nicht darin aufgelöst hat, hat keine Veränderung erlitten. Es besteht aus $C^2H^4Cl^2O$, womit die Analyse wohl übereinstimmt. Hier ist also 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Chlor ausgewechselt worden. Das specifische Gewicht in Gasform fand Regnault = 4,047.

Es scheint ziemlich klar zu sein, dass mehr als 1 At. Methyläther zur Bildung dieses Körpers angewandt worden ist, welcher also zwei oder drei Mal so viel einfache Atome enthält, als die empirische Formel angiebt. Mit der doppelten Anzahl, $C^4H^8Cl^4O^2$, und mit einer Condensation der Bestandtheile zu 4 Vol., ist das specifische Gewicht in Gasform 3,9713. Es könnte dann $C^2H^6O^2 + C^2H^2\mathrm{Gl}^2$ oder $C^2H^6\mathrm{Gl}^2 + C^2H^2O^2$, oder auch eine Verbindung der Oxychlorüre von beiden Radicalen sein = $(\dot{F}o + Fo\mathrm{Gl}^2) + (\ddot{M}e + Me\mathrm{Gl}^2)$. Aber als diese Versuche angestellt wurden, hatte Malaguti noch nicht das Studium der Verwandlungsproducte mit Wasser, Kali, Alkohol u. s. w. eingeführt, und welche Säuren in der Lösung in Wasser enthalten sind, wurde nicht untersucht. Ehe dieses geschehen ist, bleibt jede Erklärung der Zusammensetzung nur Vermuthung.

Wird das so erhaltene Product in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche, gehörig gegen directes Sonnenlicht, wodurch es sich leicht entzündet, geschützt stehen gelassen, so wird noch ein Aequivalent Wasserstoff darin ausgewechselt. Geschieht der Austausch weiter, so ist, dem gewöhnlichen Verhalten entgegen, dieser Theil um so viel flüchtiger, als der weniger chlorhaltige, dass er davon abdestillirt werden kann. Der chlorhaltigere ist übergegangen, wenn der Siedepunkt + 118° erreicht hat, was nachher übergeht, ist das beabsichtigte Product. Es ist flüssig und riecht wie das vorhergehende, aber viel schwächer. Sein specif. Gewicht ist 1,606 bei + 20° und sein Siedepunkt ungefähr + 130°. Es besteht nun aus $C^2H^2Cl^4O$. Die Analyse stimmt damit vollkommen überein. Sein Atom enthält jedoch eine dreimal gröfsere Anzahl von den Atomen der Grundstoffe, und es ist Formyl-Aci-Bichlorid, welches bereits Thl. I. S. 693 abgehandelt worden ist.

Beim Behandeln mit Chlor im Sonnenschein wird auch das letzte Aequivalent Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt, und man erhält einen Körper, dessen Zusammensetzung Regnault durch C^2Cl^6O ausdrückt. Er ist so flüchtig, dass man viel davon verliert, wenn man versucht, ihn in einem Strom von Chlorgas zu bilden. Er ist flüssig, riecht äufserst erstickend, hat 1,594 specif. Gewicht und siedet ungefähr bei + 100°. Er enthält eine doppelt so grofse Anzahl von einfachen Atomen, als Regnault angegeben hat, er ist nämlich Kohlen-Aci-Trichlorid $= \ddot{C} + 3\,C\,Gl^2$, welches bereits Th. I, S. 621 beschrieben worden ist. Lässt man ihn in dem Chlorgase noch einige Tage länger im Sonnenlichte liegen, so verwandelt er sich in Kohlensuperchlorid, $C\,Gl^2$, aber es ist nicht untersucht worden, ob dabei das Chlorgas mit Kohlensäuregas oder mit Sauerstoffgas gemengt erhalten wird.

Oxalsaures Methyloxyd mit Chlorgas zersetzt sich, nach Malaguti's Versuchen, sehr schwierig im gewöhnlichen Tageslichte, und es wird zuerst eine Verbindung gebildet, worin noch nicht aller Wasserstoff ausgewechselt worden ist. Man kann sie von dem, was noch unverändert übrig geblieben ist, abdestilliren und durch fractionirte Destillationen rein erhalten. Man muss es mehrere Wochen lang der Einwirkung des Chlorgases aussetzen, um eine sehr geringe Quantität von diesem Körper zu erhalten. Er entsteht aus 3 At. oxalsaurem Methyloxyd, in welchen jedes Atom 2 Aequivalente Wasserstoff gegen 2 Aequivalente Chlor ausgewechselt hat. Er besteht aus 3 At. wasserfreier Oxalsäure und 1 At. Formyl-Aci-Bichlorid $= 3\ddot{E} + (C^2H^2O^3 + 2\,C^2H^2Gl^3)$.

Geschieht dagegen die Verwandlung im unmittelbaren Sonnenlichte, so geschieht sie rasch, nach Cahours; zunächst wird das vorhergehende gebildet, dieses aber dann ganz zerstört, mit Zurücklassung von einer völlig wasserstofffreien Verbindung, welche die Form von weifsen, perlmutterglänzenden Blättern annimmt, welche beim schwachen Erwärmen schmelzen, sich partiell sublimiren lassen, sich aber zugleich zersetzen mit Entwickelung von Kohlen-Aci-Chloridgas. Sie bestehen, nach Cahours' Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	8	14,800
Chlor	12	65,499
Sauerstoff . .	8	19,701

Atomgewicht: 2030,22. ($\dot{C}$ + 3 C€l²) + 2 $\ddot{C}$, oder 1 At. Kohlen-Aci-Trichlorid und 2 At. wasserfreie Oxalsäure.

Verwandlungen. 1. Durch *Kalihydrat in Wasser* wird dieser Körper sehr rasch zersetzt, wobei er 4 Atome kohlensaures, 2 At. oxalsaures Kali und 6 At. Chlorkalium bildet.

2. Durch *Ammoniakgas* wird er in 6 Aequivalente Salmiak und 8 At. Carbamid verwandelt.

3. Durch *Weinalkohol* entwickelt sich, wenn man ihn allmälig hineintropft, Kohlen-Aci-Chloridgas mit Heftigkeit, wobei kohlensaures Aethyloxyd und oxalsaures Aethyloxyd zurückbleiben, welche durch Destillation geschieden werden können. Das erstere geht dabei über, bis der Siedepunkt auf + 96° gestiegen ist, und dann kommt ein Gemenge von beiden, bis bei + 188° oxalsaures Aethyloxyd allein übergeht.

4. Durch *Holzalkohol* erleidet er eine ähnliche Verwandlung. Durch *Amylalkohol* ebenfalls.

Formylsaures Methyloxyd mit Chlor im Sonnenschein, ist von Cahours untersucht worden. Die Verwandlung geschieht sehr langsam. 20 bis 24 Grammen bedürfen 14 Tage Zeit, ehe aller Wasserstoff daraus weggenommen worden ist. Das Liquidum ist gelb von aufgelöstem Chlor, welches auf gewöhnliche Weise daraus entfernt wird, wodurch man es dann farblos erhält. Es ist jedoch ein Gemenge von mehreren Producten. Ein Theil davon destillirt zwischen + 175° und + 190° über, und das letzte geht erst bei + 250° über. Der flüchtigere Theil, gereinigt durch fractionirte Destillationen, hat folgende Eigenschaften:

Er ist farblos, leichtflüssig, riecht stark und in der Wärme erstickend, hat 1,724 specif. Gewicht bei + 12° und kocht zwischen + 180° und + 185°. Durch ein Rohr, welches bis + 320° bis + 350° erhitzt worden ist, geleitet, verwandelt es sich ohne Nebenproducte in Kohlen-Aci-Chloridgas. Es besteht, nach Cahours' Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	2	12,148
Chlor	4	71,681
Sauerstoff. . .	2	16,171

Es ist also eine isomerische Modification vom Kohlen-Aci-Chloridgas, $\ddot{C} + C\overline{Cl}^2$, und enthält den Kohlenstoff mit den gröfsten Quantitäten von Chlor und von Sauerstoff gesättigt, welche er aufnehmen kann. Es verhält sich zu dem gasförmigen Acichlorid ganz so, wie das weniger flüchtige Oxal-Aci-Bichlorid zu dem flüchtigeren und rauchenden. Alle seine Verwandlungen mit Reagentien sind dieselben, wie die mit dem Acichlorid.

Kalihydrat in Wasser wirkt wenig darauf ein. Eine Lösung von Kali in Alkohol ist nicht angewandt worden. Mit Weinalkohol bildet es kohlen-aci-chlorid-kohlensaures Aethyloxyd, und mit Holzalkohol die entsprechende Methyloxyd-Verbindung. Diese lassen sich mit Wasser ausfällen. Kaustisches Ammoniak erhitzt sich damit und verwandelt es in Salmiak und Trichloroxamid, welches sich in Krystallblättern absetzt. 2 At. $\ddot{C} + C\overline{Cl}^2$ verlieren 1 Aequivalent Chlor, was mit 2 Aequivalenten Ammoniak 1 Aequivalent Salmiak und 1 Aequivalent Amid bildet. Dadurch entsteht 1 At. $N\overline{H}^2\ddot{C} + \overline{C}\overline{Cl}^3$. Aber dabei bleiben doch 2 At. Sauerstoff über, welche vermuthlich mit einem anderen Theil des Kohlen-Aci-Chlorids eine in Ammoniak lösliche Verbindung gebildet haben, was nicht untersucht worden ist.

Die weniger flüchtige Verbindung, von welcher die vorhergehende abdestillirt wurde, ist nicht in Betreff der Eigenschaften und Zusammensetzung untersucht worden.

Acetylsaures Methyloxyd mit Chlor giebt ganz dieselben Producte, wie das damit isomerische formylsaure Aethyloxyd, wie dies die Versuche von Malaguti und nachher von Cloez nachgewiesen haben. Dieses Verhalten hätte, vom ersten Augenblicke der Beobachtung an, über die Unzuverlässigkeit der Typen-Theorie die Augen öffnen müssen.

Benzoësaures Methyloxyd mit Chlor wird, nach Malaguti, zerstört mit Zurücklassung von Benzoë-Biaci-Chlorid.

Schwefelmethyl mit Chlor vereinigt sich, nach Regnault, mit solcher Heftigkeit, dass die Masse stark abgekühlt werden muss, wenn sie sich nicht durch die dabei entstehende Hitze zerstören soll. Die neu gebildete Verbindung sinkt in dem

Schwefelmethyl unter, welches zuletzt gänzlich in sie übergeht. Sie ist eine dickflüssige, stinkende Flüssigkeit, welche sich unverändert überdestilliren lässt. C^2H^6S hat sich in C^2SCl^6 verwandelt, nämlich in eine Verbindung von 1 At. Schwefelchlorid mit 1 At. Oxalchlorür = S Ɇl + Ɇ Ɇl².

Methylbisulfuret vereinigt sich, nach Cahours, begierig mit *Chlor*, wodurch zuerst ein bernsteingelber Körper gebildet wird, welcher in glänzenden, rhomboidalen Tafeln anschiefst, welche durch mehr Chlor zu einem rubinrothen Liquidum aufgelöst werden. Keins von diesen Producten ist untersucht worden. Das Endresultat ist = 2 S Ɇl + Ɇ Ɇl².

Methyl-Sulfocarbonat und *Brom* wirken heftig auf einander ein, nach Cahours. Zuerst bildet sich ein orangegelber krystallisirter Körper, welcher sich weder in Wasser noch in Alkohol und kaum in Aether auflöst, woraus er beim Erkalten in feinen orangegelben Nadeln anschiefst. Er ist nicht analysirt worden.

Auch Chlor substituirt Wasserstoff im Methyl-Sulfocarbonat.

Methyl-Oxi-Sulfocarbonat und *Chlor* bilden, nach demselben Chemiker, im Tageslichte einen gelben krystallisirten und im Sonnenschein einen flüssigen gelben Körper, welcher zuletzt Krystallnadeln absetzt.

4. Verbindungen von Oenyl.

Bei der trockenen Destillation eines wasserfreien acetylsauren Salzes wird, wie ich weiter unten zeigen werde, ein eigenthümlicher Alkohol erhalten, der *Oenylalkohol*, allgemein *Aceton* oder *Essiggeist* genannt wird. Er besteht aus $C^6H^{12}O^2$, und enthält also 2 At. Kohlenstoff mehr als der Weinalkohol. Diese Alkoholart ahmt bis zu einem gewissen Grade den Wein- und Holzgeist nach. Die Säuren katalysiren ihn ganz auf dieselbe Weise wie jene; von 1 At. Oenylalkohol, $C^6H^{12}O^2$, geht 1 At. Wasser ab und es bildet sich ein ätherartiger Körper, der aus $C^6H^{10} + O$ besteht; die Katalyse geht aber mit grofser Leichtigkeit noch weiter, es werden 2 At. Sauerstoff mit 4 At. Wasserstoff abgeschieden und es bleiben C^6H^8. Diese Zersetzung ist es, welche vorzugsweise leicht stattfindet, und um

sie auf dem ersten Grad zu fixiren und das ätherartige Oxyd $C^6H^{10}O$ hervorzubringen, muss man besondere Umwege einschlagen.

Diese Producte der Katalyse, wiewohl von anderen Chemikern schon beobachtet, ohne jedoch ihrer Natur nach bestimmt worden zu sein, sind als von Kane entdeckt zu betrachten, welcher darüber eine ausführliche Arbeit vorgenommen hat, deren bis jetzt erhaltenen Resultate ich nun mittheilen werde. Kane hat für die von ihm beschriebenen neuen Verbindungen eine Nomenclatur aufgestellt, die ich hier zwar angeben, aber nicht annehmen werde. Zum Grundwort hat er den Namen Mesit genommen, welcher von Reichenbach einem Product der trockenen Destillation des Holzes gegeben worden ist, welches er anfangs für Oenylalkohol hielt. Daraus wurde für den Oenylalkohol der Name *Mesitic-Alkohol* gebildet. Das Radical des ätherartigen Oxyds wurde *Mesityl*, und das letzte Katalysirungsproduct C^6H^8 *Mesitylène* genannt. Ob die Ableitung mehr oder weniger zulässig sei, kann gleichgültig sein, wenn ein Name nur kurz und in den Namen der Verbindungen leicht anwendbar ist; dies ist hier nicht der Fall. Gleichwie Dumas den Namen für den Aether des Holzgeists von μέθυ, Wein, herleitete, schlage ich daher vor, den Namen für den Aether des Oenylalkohols von einem anderen griechischen Namen für Wein, nämlich von ὀινος, herzuleiten, und das Radical *Oenyl* und die Aetherart *Oenyloxyd* zu nennen. Kane's Mesitylène, welches für das Oenyloxyd ganz dasselbe ist, wie das Weinöl oder Aetherol für das Aethyloxyd, werden wir, um Gleichförmigkeit in die Benennungen gleichartiger Producte zu bringen, *Oenol* nennen. Die Versuche über diese Verbindungen sind bis jetzt nicht von anderen Chemikern wiederholt worden. In der Gestalt, worin sie sich noch befinden, ist es unsicher, ob es ein basisches Oenyloxyd giebt. Kane hat allerdings Verbindungen von Oenyloxyd mit unorganischen Säuren hervorgebracht, aber sie sind saure Verbindungen, welche vielmehr gepaarten Säuren gleichen, als zweifachen Oenyloxyd-Verbindungen. Es ist noch durchaus nicht versucht worden, Methoden aufzufinden, um neutrale Verbindungen von Oenyloxyd mit Sauerstoffsäuren hervorzubringen. Solche Verbindungen sind noch ganz unbekannt, aber man hat auch keine Versuche angestellt, sie hervorzubringen, z. B. durch

Auflösen der Säuren in Oenylalkohol und Sättigen der Lösung in der Wärme mit Salzsäuregas, um durch dieses den Oenylalkohol zu katalysiren. Kane's Versuche wurden 1837 angestellt, wo die Lehre von der Zusammensetzungsweise der Aetherarten noch ganz unentwickelt war, und wo die Gründe, welche wir jetzt zur Erweiterung und Variirung der Versuche haben, noch ganz unbekannt waren. Es steht also wahrscheinlich noch eine grofse Nachlese zu machen.

Das Oenyl vereinigt sich mit Salzbildern zu wahren Aetherarten, durch welche es zu dieser Klasse von Körpern gehört. Aber wenn diese durch Alkali zersetzt werden, so wechselt das Oenyl den Salzbilder gegen Sauerstoff aus, und es entsteht ein indifferentes Oenyloxyd, der Oenyläther, welches sich abscheidet, ohne durch Aufnahme von 1 At. Wasser den Oenylalkohol wieder zu bilden, wodurch es sich also von den im Vorhergehenden angeführten sehr unterscheidet.

Oenyloxyd (Mesityloxyd, Mesitylenhydrat). Es entsteht bei der Behandlung von Oenylalkohol mit Schwefelsäure in so geringer Menge und so sehr vermischt mit einer überwiegenden Menge von anderen Producten, dass es auf diese Weise nicht mit Vortheil zu bereiten ist. Der beste, bis jetzt bekannte Weg zur Hervorbringung dieser Aetherart besteht darin, dass man den Oenylalkohol mit Salzsäure zu Oenylchlorür katalysirt und aus diesem dann durch Alkali Oenyloxyd abscheidet, nach folgender Operationsweise: In reinen wasserfreien Oenylalkohol wird ein Strom von Salzsäuregas geleitet; es wird mit grofser Heftigkeit absorbirt, und es wird in so grofser Menge erfordert, um einige Unzen Oenylalkohol vollständig zu katalysiren, dass ein mehrere Tage lang dauerndes Einleiten von Salzsäuregas nöthig sein kann. Man bekommt dann eine dicke, dunkelbraune Flüssigkeit, die raucht, nach Salzsäure riecht und ein sehr unreines Oenylchlorür ist. Man entfernt die meiste Salzsäure durch Waschen mit kaltem Wasser, was so rasch wie möglich geschehen muss, löst alsdann das Chlorür in Alkohol, erwärmt die Flüssigkeit gelinde, und mischt dann soviel von einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol hinzu, dass die Flüssigkeit alkalisch wird. Unter Bildung von Chlorkalium wird nun das Chlorür in Oenyloxyd zersetzt. Durch Zumischung des 6 bis 8fachen Volumens Wasser wird das Oenyloxyd gefällt, während die fremden Substanzen in Verbindung mit dem Kali

in der Lösung zurückbleiben. Das gefällte Oenyloxyd wird durch Waschen mit Wasser von der Alkoholflüssigkeit befreit, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Dabei geht zuerst ein wenig Oenylalkohol über, der für sich aufgefangen wird; wenn der Siedepunkt bis auf + 120° gestiegen ist, wird die Vorlage gewechselt und die Destillation so lange fortgesetzt, als der Siedepunkt unverändert bleibt; sobald er sich erhöht, wird die Operation unterbrochen, weil nun eine Portion von dem weniger flüchtigen Oenol zurückgeblieben ist, welches durch die Einwirkung des Wassers auf das Oenylchlorür erzeugt wird.

So dargestellt, hat das Oenyloxyd folgende Eigenschaften: Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch, etwas an den des Pfeffermünzöls erinnernd. Es siedet bei + 120° und destillirt unverändert über. Es ist entzündbar und verbrennt mit klarer, leuchtender Flamme. Es ist löslich in Alkohol, aber unlöslich in Wasser. Seine übrigen Eigenschaften sind noch nicht untersucht. Nach der Analyse besteht es aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	6	73,513
Wasserstoff . .	10	10,177
Sauerstoff . .	1	16,310

Atomgewicht: 613,12. $C^6H^{10}O = \dot{O}e$. Es enthält 2 At. Kohlenstoff mehr, als das indifferente Aethyloxyd, und es ist isomerisch mit Glyceroxyd, Th. IV, S. 699, dem es jedoch in seinen Eigenschaften durchaus nicht ähnlich ist.

Das Oenyloxyd verbindet sich mit Säuren; allein, so viel bis jetzt die Versuche gezeigt haben, scheint es nicht die Eigenschaft zu haben, die Säuren zu neutralisiren. Ihre Sättigungscapacität wird nicht davon verändert, sie verbinden sich mit Basen, ohne dass das Oenyloxyd von überschüssiger Base ausgetrieben wird, und bilden so Salze, sehr verschieden von denen, welche die Säure für sich allein bildet, es ahmt also die Verbindung nach, welche von dem Aethyloxyd mit der Phosphorsäure gebildet wird.

Oenyloxyd mit Schwefelsäure. Wenn Schwefelsäure den Oenylalkohol katalysirt, so entsteht zwar Oënyloxyd, aber es vereinigt sich mit der Schwefelsäure zu einem sauren Körper, der das Oenyloxyd nicht wieder frei werden lässt, ohne es

weiter zu katalysiren, und hierauf gründet sich die Unanwendbarkeit dieser Säure zur Hervorbringung von freiem Oenyloxyd. Je nach der angewandten Menge von Schwefelsäure, bekommt man die Säure in zwei verschiedenen Verhältnissen mit Oenyloxyd verbunden, von denen die eine aus 1 At. Oenyloxyd und 1 At. Schwefelsäure besteht und 1 At. Basis sättigt, und die andere aus 1 At. Oenyloxyd und 2 At. Schwefelsäure, und die 2 At. Basis sättigt, wodurch zwei Reihen von einander ähnlichen Salzen entspringen, die sich in der Zusammensetzung nur durch die ungleiche Proportion von organischem Oxyd unterscheiden. Die erstere Verbindung werden wir *Oenyloxyd-Schwefelsäure* (Kane's Sulfomethylic-Acid), die andere *Oenyloxyd - Doppelschwefelsäure* (Kane's Persulfomethylic-Acid) nennen.

Die Darstellungsweise dieser Säuren besteht darin, dass man, für die Oenyloxydschwefelsäure, den Essigalkohol allmälig in kleinen Antheilen mit einem halben Volum concentrirter Schwefelsäure durch sorgfältiges Schütteln innig vermischt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, und dann, nach dem gewöhnlichen Verfahren, mit kohlensaurem Kalk, Baryt oder Bleioxyd sättigt. Um dagegen die andere Säure zu bekommen, muss man doppelt so viel concentrirte Schwefelsäure als Oenylalkohol anwenden, wobei noch immer eine kleine Einmischung der ersten zu befürchten ist, da diese auf den stärksten Verwandtschaften zu beruhen scheint und sich vorzugsweise bildet. Durch genaue Zersetzung der aufgelösten Barytsalze vermittelst Schwefelsäure, bekommt man die Säuren in aufgelöster Form; aber unverbunden mit Basen scheinen sie nicht von grofser Beständigkeit zu sein. Kane hat nicht versucht, sie im leeren Raum über Schwefelsäure zu concentriren, er that es durch Abdampfen in der Wärme, wo denn sogleich der Geruch nach Oenyloxyd bemerkbar wird, die Flüssigkeit freie Schwefelsäure enthält und beim weiteren Verdunsten sich schwärzt.

Oenyloxyd-schwefelsaurer Kalk, $\dot{C}a\dddot{S} + \dot{O}e$, ist das einzige Salz dieser Säure, welches bis jetzt untersucht ist. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten einer in der Wärme stark concentrirten Lösung zu einer Masse von feinen Krystallen, die 7,2 Proc. oder 1 At. Wasser enthalten, welches sich in der Wärme austreiben lässt. Wird das trockene

Salz mit Salpetersäure übergossen, so zersetzt es sich mit explosiver Heftigkeit. Nach der Analyse besteht es aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	6	30,755
Wasserstoff	10	4,258
Sauerstoff	1	6,823
Schwefelsaurem Kalk . .	1	58,164

Atomgewicht: 1465,52 . $\dot{C}a\dddot{S} + C^6H^{10}O$.

Oenyloxyd-doppelschwefelsaurer Kalk, $2\dot{C}a\dddot{S} + \dot{O}e$ bildet eine zerfliefsliche, körnige Masse, worin sich kleine, feine Krystalle unterscheiden lassen. Es enthält ebenfalls 1 At. in der Wärme austreibbares Wasser. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	6	19,445
Wasserstoff	10	2,692
Sauerstoff	1	4,314
Schwefelsaurem Kalk . .	2	73,549

Atomgewicht: 2317,92 . $2\dot{C}a\dddot{S} + C^6H^{10}O$.

Das *Barytsalz*, $2\dot{B}a\dddot{S} + \dot{O}e$, krystallisirt in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen. Es gab 78,4 Proc. schwefelsauren Baryt, dessen Menge, in der Voraussetzung, dass das Salz 3,3 Proc. oder 1 At. Wasser enthalte, zu 80,0 Proc. hätte ausfallen müssen. Es ist also wahrscheinlich mit dem Barytsalz der vorhergehenden Säure gemengt gewesen.

Andere Salze von diesen Säuren sind nicht untersucht. Die drei hier angeführten haben das gemeinschaftlich, dass sie sich beim Erhitzen entzünden und mit Flamme verbrennen, unter Zurücklassung eines neutralen Erdsalzes.

Oenyloxyd mit Säuren des Phosphors. Kane glaubt oenylphosphorsaure und oenylunterphosphorigsaure Salze hervorgebracht zu haben; allein ihre Natur scheint noch einer genaueren Untersuchung zu bedürfen.

Oenylphosphorsaures Natron soll entstehen, wenn glasige Phosphorsäure in Oenylalkohol aufgelöst wird, was unter starker Wärmeentwickelung vor sich geht. Bei nachheriger Sättigung dieser Flüssigkeit mit Natron wird eine geringe Menge eines Salzes erhalten, welches Kane für oenylphosphorsaures Natron hält, ohne aber anzugeben, wie es sich von dem zugleich gebildeten phosphorsauren Natron unterscheidet. Es krystallisirt in schönen rhomboidalen Tafeln, verwittert in der

Luft, ohne zu zerfallen, und schmilzt in der Wärme in seinem Krystallwasser, wovon es nacher 22,2 Proc. verliert, mit Hinterlassung eines trockenen weifsen Salzes, welches nach dem Glühen 48,8 Proc. phosphorsaures Natron giebt.

Oenyloxyd-unterphosphorige Säure. Wenn Oenylalkohol mit Jod und Phosphor destillirt wird, ganz so wie bei der Bereitung von Aethyljodür mit Weingeist, so entwickelt sich Jodwasserstoffsäure in grofser Menge, und in die Vorlage geht ein unreines Oenyljodür über, welches sich eben so wenig reinigen lässt, wie das mit Salzsäure hervorgebrachte Chlorür; aber in der Retorte bleibt, sofern Phosphor im Ueberschuss angewandt war, eine dicke farblose Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer aus langen Krystallnadeln verwebten, asbestartigen Masse erstarrt. Darunter liegen goldglänzende Krystallschuppen von einem weiter unten zu erwähnenden Körper. Jene Krystalle sind nun die neue Säure, vermuthlich in wasserhaltigem Zustande. Versuche über diese Säure in ihrem freien Zustande sind nicht angestellt worden.

Oenylunterphosphorigsaurer Baryt. Bei Auflösung der Säure in Wasser bleibt der gelbe Körper ungelöst und wird abfiltrirt. Die Auflösung ist klar und farblos. Man mischt allmälig Baryterde hinzu, und wenn die Säure gesättigt zu sein anfängt, fällt ein Theil des gebildeten Salzes heraus. Nach der völligen Sättigung bleibt noch viel Salz in der Lösung, man verdunstet sie bis zu einem sehr geringen Volum und vermischt sie mit siedendheifsem, etwas wasserhaltigem Alkohol; es bleibt dann das neue Salz ungelöst, während Jodbarium, herrührend von der in der Flüssigkeit in der Retorte zurückgehaltenen Jodwasserstoffsäure, aufgelöst wird; um davon die letzte Spur auszuziehen, wird das Salz noch einige Mal mit siedendem Alkohol behandelt. Wenn es völlig davon befreit ist, wird es durch Salpetersäure nicht mehr gebräunt.

Das erhaltene Barytsalz ist ein krystallinisches Pulver, nicht unähnlich der Stärke, und vollkommen neutral. Erhitzt entzündet es sich und verbrennt mit einer phosphorischen Flamme, nach deren Verlöschen der Rückstand schwarz ist, sich aber weifs brennen lässt. Das Salz ist in Wasser löslich, aber die Auflösung geht so äufserst langsam von statten, dass es wie unlöslich aussieht. Von Salpetersäure wird es mit grofser Heftigkeit oxydirt. Zur Bestimmung seiner Zusammen-

setzung wurde es durch diese Säure oxydirt, bis es bei dem nachherigen Trocknen und Erhitzen vollkommen weifs blieb; es gab 74,3 bis 75,27 Proc. sauren phosphorsauren Baryt, aus welchem durch Auflösung in Salpetersäure und Fällung mit Schwefelsäure 43,8 bis 44 Proc. schwefelsaure Baryterde erhalten wurden. Durch Verbrennungsversuche wurden 19,5 bis 20,4 Kohlenstoff und 3,65 bis 4,0 Proc. Wasserstoff erhalten. Ohne die Quantität des Phosphorgehalts besonders bestimmt zu haben, berechnet hiernach Kane die Zusammensetzung des Salzes zu $\dot{Ba}\dot{P} + C^6H^{10}O + \dot{H}$. Nach dieser Formel müsste des Salz 18 Proc. Phosphor enthalten; aber nach den oben angeführten Daten enthält es nicht mehr als 14 Proc., und es stimmt dies eben so gut mit $\dot{Ba}^2\dddot{P} + 2\dot{O}e + \dot{H}$ überein. Die Zusammensetzung des Salzes ist also noch ungenügend erforscht; vielleicht ist es ein Gemenge von oenylphosphorigsaurem und oenylunterphosphorigsaurem Salz, welche wahrscheinlich gleich schwerlöslich sind.

Oenyloxyd-Platinchlorür, $PtCl + \dot{O}e$, ist von Zeise entdeckt und untersucht worden. Wird Platinchlorid in einer geringeren Quantität von wasserfreiem Oenylalkohol aufgelöst und in einer wohl verschlossenen Flasche 24 Stunden lang stehen gelassen, so schiefst diese Verbindung daraus in Krystallen an, welche jedoch klein und unregelmäfsig sind. Im Uebrigen giebt Zeise folgende nähere Bereitungsmethode an:

Wird 1 Thl. Platinchlorid in $2\frac{1}{2}$ Thl. Oenylalkohol aufgelöst und die Lösung destillirt, so gehen Salzsäure, Wasser und eine ätherartige Flüssigkeit über, deren Natur noch nicht genauer untersucht worden ist. In der Retorte bleibt eine braune, saure, theerähnliche Masse zurück, die mit neuen Portionen Wasser so oft wiederholt durchgeknetet wird, als sich dieses noch braungelb färbt. Das abgegossene Wasser fängt bald an, sich von unten auf zu trüben, und es setzt sich im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Stunden eine Menge kleiner, gelber Krystalle von Oenyloxyd-Platinchlorür ab. Die Mutterlauge wird im luftleeren Raume verdunstet, in den man sowohl Schwefelsäure zur Aufnahme von Wasser als auch Kalkerde zur Aufnahme von Salzsäure gestellt hat. Dabei bleibt ein ähnlich beschaffener Theer zurück, aus dem durch neue Behandlung mit Wasser noch mehr Krystalle erhalten werden können, die aber brauner sind. Man löst sie in der sauren überdestillirten

Flüssigkeit auf, verdunstet die filtrirte Lösung bis zur Syrupsdicke und behandelt sie wieder mit Wasser, was dann aufs Neue Krystalle absetzt, welche reiner als vorher sind. Löst man sie jetzt in Oenylalkohol auf und concentrirt die Lösung durch Destillation, so krystallisirt daraus fast alles rein aus.

Das Oenyloxyd-Platinchlorür ist schwefelgelb und fast geruchlos. Die Krystalle sind klein. Es verliert bei 100° im luftleeren Raume nichts an Gewicht. Es ist brennbar mit grünlicher Flamme und Zurücklassung von silberweifsem Platin. Es schwärzt sich bei der trockenen Destillation ohne aufzuschwellen, und giebt ätherartige, am Ende nach Salzsäure riechende Dämpfe, von denen sich wenigstens ein Theil zu einem ölartigen Liquidum condensiren lässt. In der Retorte bleibt ein schwarzes Pulver zurück, welches Kohle und Platin enthält, angezündet werden kann und wie Zunder verglimmt, mit Zurücklassung von silberweifsem Platin. Die gelben Krystalle lösen sich wenig oder nicht in kaltem Wasser auf. Von siedendem Wasser werden sie verändert, sie werden dabei braun und schleimig, das Wasser wird gelb und setzt darauf eine braune flockige Substanz ab. Alkohol löst in der Kälte wenig und im Sieden etwas davon auf, was beim Erkalten in Gestalt eines gelben, krystallinischen Pulvers wieder niederfällt. Aether löst sie nicht auf. Salzsäure löst beim Kochen etwas davon auf, und das Salz in der Lösung wird nicht durch Kochen zersetzt. Kalihydrat löst sie zu einem braunen Liquidum auf. Auch von Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium werden sie beim Kochen aufgelöst, ohne durch die Kochhitze zersetzt zu werden.

Das Oenyloxyd-Platinchlorür, dessen Bildung sehr viele Analogie mit der des Elayl-Platinchlorür hat, unterscheidet sich doch in der Analogie der Zusammensetzung dadurch, dass es ein Oxyd enthält und das letztere ein Radical.

Die saure Masse, welche durch Verdunstung im luftleeren Raume erhalten wird, und aus der durch Wasser ein unreineres Oenyl-Platinchlorür ausgezogen worden ist, giebt bei der trockenen Destillation unter starkem Aufbrausen ein ölartiges gefärbtes Liquidum, welches nach $1/2$ bis 1 Stunde einen flockigen, kohlschwarzen Körper absetzt, wobei das Liquidum farblos wird. Wird der schwarze Körper abgeschieden und

gelinde erhitzt, so brennt er mit Explosion ab. Seine Zusammensetzung ist noch nicht untersucht worden. Zeise giebt ihm vorläufig den Namen *Pyracechlorplatin*. Sollte er wohl Oenyloxyd-Platinoxydul sein?

Die harzartige Masse, welche bei der Destillation des Oenylalkohols mit Platinchlorid zurückbleibt, und welche mit Wasser so oft wiederholt ausgezogen worden ist, als dieses noch etwas davon auflöst, nennt Zeise *Platinharz*. Man erhält viel davon. Es ist schwarzbraun, in der Kälte spröde, von glasigem Bruch, in der Wärme weich, so dass es wie Wachs geknetet und selbst in Fäden gezogen werden kann, brennt wie ein Harz mit leuchtender und an den Rändern mit grünlicher Flamme, und lässt dabei Platin zurück. Bei der trockenen Destillation schwillt es auf und liefert Producte, die sich grofsentheils condensiren lassen. Der Rückstand ist ein schwierig verbrennbares Kohlenstoffplatin. Das Platinharz löst sich vollständig in Alkali auf. Oenylalkohol löst den gröfseren Theil davon auf. Weinalkohol und Aether lösen nur einen Theil davon auf. Behandelt man das Ungelöste, nachdem es mit Weinalkohol und Aether erschöpft worden ist, mit Aceton, so löst es sich auf und Aether fällt aus der Lösung einen schwarzbraunen Körper, den Zeise *Chloraceplatin* nennt. Dieser Körper ist nur in Oenylalkohol und in Kalihydrat auflöslich.

Das Alkohol- und Aether-Extract des Platinharzes scheint zwei besondere Körper zu enthalten.

Das ungewöhnliche Verhältniss, in welchem hier das Platin vorkommt, z. B. sich in Alkali aufzulösen, ist so merkwürdig, dass es wohl eine ausführlichere Untersuchung verdiente.

Das *Oenyl* muss, aus denselben Gründen, wie bei den vorhergehenden Radicalen, als ein zusammengesetztes Radical angenommen werden. Es besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlensoff	6	87,839
Wasserstoff	10	12,161

Atomgewicht: 513,12. $C^6H^{10} = Oe$. Er ist isomerisch mit Allyl, welches in dem Knoblauchöl vorkommt.

Oenylchlorür, Oe Ɛl (Mesitylchlorür), auf die oben angegebene Weise bereitet, ist eine braune, ölige Flüssigkeit, die

nach dem Waschen mit Wasser und gelinder Digestion mit Bleioxyd völlig neutral und durch Chlorcalcium wasserfrei erhalten werden kann. Von den fremden Materien lässt sie sich aber nicht durch Destillation reinigen, weil sie dadurch grofsentheils zersetzt und in Salzsäure und Oenol verwandelt wird, in welche sie sich auch bei der Aufbewahrung, sowohl in wasserfreier Form als unter Wasser, allmälig zersetzt. Damit sie sich erhalte, scheint es nothwendig, dass sie von einer salzsäurehaltigen Flüssigkeit umgeben sei, ähnlich wie das Wasserstoffsuperoxyd durch Säuren conservirt wird, daher auch die Zersetzung rasch fortschreitet, bis die Flüssigkeit in einem gewissen Grade stark sauer geworden ist. Auf folgende Art wurde es von Kane rein erhalten: der Oenylalkohol wird in ein Gefäfs gegossen, welches in Eiswasser steht, und nach und nach Phosphorsuperchlorid, PGl^5, hinzugefügt; war der Oenylalkohol nicht vollkommen wasserfrei, so entsteht eine heftige Einwirkung, es bilden sich Phosphorsäure und Salzsäure auf Kosten des Wassers, die Salzsäure katalysirt den Oenylalkohol und erzeugt Oenylchlorür, während die Phosphorsäure das Wasser aufnimmt. Nach beendigter Einwirkung wird noch ein wenig Superchlorid hinzugegeben und dann einige Tropfen Wasser, worauf neue Reaction eintritt, und hiermit wird fortgefahren, bis doppelt so viel Superchlorid als Oenylalkohol angewendet worden ist. Zu dem wieder völlig erkalteten Gemisch wird das drei- bis vierfache Volum Wassers gemischt, welches das Oenylchlorür ausfällt in Form eines schweren, schwach gelblichen, öligen Liquidums, welches schnell mit Wasser abgewaschen und dann über Chlorcalcium, welches darin unlöslich ist, getrocknet wird. Es ist nun so rein, als es zu erhalten ist, denn durch Destillation kann es nicht weiter gereinigt werden. Seine Eigenschaften sind von Kane nicht angegeben worden. Er fand es zusammengesetzt aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	6	47,127
Wasserstoff . .	10	6,524
Chlor	2	46,349

Atomgewicht: 956,40 . $C^6H^{10}Cl^2$.

Das Oenylchlorür ist zuerst von Chenevix hervorgebracht worden, der es jedoch nicht näher studirte.

Oenyljodür, Oe I, (Mesityljodür), wird auf die Weise bereitet, dass man auf Jod in einem unten zugeschmolzenen Glasrohr das doppelte Volumen Oenylalkohol giefst und ein hinreichend grofses Stück Phosphor hinzugiebt. Die Masse erwärmt sich gelinde, und nachdem alle wechselseitige Wirkung beendigt ist, schüttelt man das Liquidum mit Wasser, welches das Jodür in Gestalt einer farblosen, öligen Flüssigkeit, deren Eigenschaften nicht weiter beschrieben sind, abscheidet. Auch diese Verbindung hat keine grofse Beständigkeit, sondern zersetzt sich in Jod, Jodwasserstoffsäure, Oenol und Kohle. Dabei möchte jedoch auch die zersetzende Wirkung der Luft auf die Jodwasserstoffsäure Antheil haben.

Schwefeloenyl glaubt Kane hervorgebracht zu haben durch Destillation einer Auflösung von Oenylchlorür in Alkohol mit Kalium-Sulfhydrat, wodurch er ein gelbes, leichtes, aus Oenyloxyd, Oenylchlorür und einem übelriechenden Körper gemischtes Destillat bekam, welches nachher Schwefel absetzte. — So wahrscheinlich die Existenz eines Schwefeloenyls ist, so müsste doch bei seiner Bereitung nur Schwefelkalium, KS, angewendet, und Oenylchlorür nicht in Weingeist, sondern in Oenylalkohol aufgelöst werden, weil sonst eine Einmischung von Schwefeläthyl zu befürchten ist.

Verwandlungen des Oenyloxyds. Ich habe im Vorhergehenden angeführt, dass Schwefelsäure mit grofser Leichtigkeit den Oenylalkohol katalysirt, in 2 At. Wasser und in 1 At. Oenol, C^6H^8. Auf dieselbe Weise katalysirt sie das Oenyloxyd in 1 At. Wasser und 1 At. Oenol, welches in dieser Verbindungsreihe das Aetherol repräsentirt.

Oenol, Kane's Mesitylène, entsteht, wenn Oenylalkohol mit Schwefelsäure vermischt und destillirt wird. Bei der Vermischung entsteht starke Wärme, wenn der Oenylalkohol wasserfrei ist, die Masse wird braun und nach schwefliger Säure riechend. Hierbei bildet sich, aufser dem Oenol, Oenyloxyd, welches sich mit der Säure verbindet, und eine noch nicht näher untersuchte wachsartige Materie; durch Wasser können sie abgeschieden werden. Allein das so erhaltene Oenol lässt sich wohl schwerlich von den ihm beigemischten Substanzen trennen. Am besten ist es daher, 2 Volumtheile Oenylalkohol mit 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure zu vermischen und bei einer sehr sorgfältig geleiteten Hitze zu destilliren, weil die Masse

sonst schäumt und übergeht. Wenn der gröfste Theil derselben überdestillirt ist, hat man in der Vorlage eine mit schwefliger Säure gesättigte wässerige Flüssigkeit, auf der ein gelbes Oel schwimmt, der Menge nach ungefähr $\frac{1}{4}$ vom Volumen des angewandten Oenylalkohols. Dies ist das Oenol. Auch dieses ist schon von Chenevix bei seinen Untersuchungen über den Oenylalkohol hervorgebracht, aber damals nicht näher untersucht worden.

Nachdem man das Oenol vom Wasser geschieden hat, wird es zuerst durch Waschen mit schwach kalihaltigem und darauf mit reinem Wasser von der schwefligen Säure befreit, hierauf so lange im Wasserbad erhitzt, als noch Wasser oder Oenylalkohol davon abdunsten, und endlich im Sandbad destillirt, so lange der Siedepunkt nicht + 136° übersteigt. Zuletzt bleibt die wachsartige Substanz in der Retorte zurück. Das Destillat wird nachher noch 24 Stunden lang mit Chlorcalcium getrocknet, davon abgegossen und nochmals destillirt; es ist nun rein.

Das Oenol ist farblos, es hat einen eigenen charakteristischen, Knoblauch ähnlichen Geruch, es ist leichter als Wasser, siedet bei + 135°,6, ist entzündbar und verbrennt mit einer klaren, aber rufsenden Flamme. Alkalien sind ohne Wirkung darauf. Salpetersäure verwandelt es in einen weiter unten zu beschreibenden, eigenen neuen Körper, und Chlor entzieht ihm Wasserstoff und verwandelt es in ein Chlorür von einem weniger wasserstoffhaltigen Radical. Nach der Analyse besteht es aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	6	90,029
Wasserstoff . .	8	9,971

Atomgewicht: 500,64 . C^6H^8.

Verwandlungen des Oenols. a) Durch *Chlor*. Chlorgas, durch Oenol geleitet, wird davon unter Entwickelung von Wärme und Bildung von Salzsäure absorbirt, an dem Rande zeigen sich zuletzt Krystalle, und nach beendigter Einwirkung des Chlors hat sich ein Gewebe von Krystallnadeln gebildet, welche eine kleine Menge Oenol umschliefsen und vor der weiteren Einwirkung des Gases schützen. Die neue Verbindung wird bis zur Sättigung in siedendem Aether gelöst, woraus sie beim Erkalten anschiefst und das Oenol aufgelöst zu-

rücklässt. Zur Abscheidung der letzten Spuren muss diese Krystallisation mehrere Male wiederholt werden. Nach Kane's Vorschrift soll man die Krystalle jedesmal durch Pressen zwischen Löschpapier, und nicht durch Aussetzen an die Luft trocknen. Diese Krystalle bilden farblose, vierseitige Prismen, sehr ähnlich den Krystallen des zweifach-schwefelsauren Chinins. Sie sind unverändert sublimirbar, erfordern aber dazu eine sehr hohe Temperatur. In Wasser sind sie unlöslich. Von Alkalien werden sie nicht verändert, sie können in Ammoniakgas sublimirt werden. Selbst in Alkohol gelöstes Kalihydrat wirkt nicht auf ihre Zusammensetzung. Nach der Analyse bestehen sie aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	6	48,389
Wasserstoff . .	6	4,020
Chlor	2	47,591

Atomgewicht: 931,44 . $C^6H^6Cl^2$.

Ihre Bildung ist leicht erklärbar. Von C^6H^8 nimmt das Chlor 2 At. Wasserstoff weg, und es treten 2 At. Chlor mit dem übrig bleibenden C^6H^6 in Verbindung. Dieses Radical nennt Kane *Pteleyl*, von *πτελέα*, Ulme, weil das Humin, welches Thomson Ulmin nennt, darum weil er den Absatz in Ulmenrinde-Extract mit Humin für identisch hält, den Sauerstoff mit einer gleichen Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen verbunden enthält. Die Chlorverbindung hat daher den Namen *Pteleylchlorür* bekommen.

Die gelben glänzenden Schuppen, die bei der Destillation von Oenylalkohol mit Jod und Phosphor entstehen und zurückbleiben, wenn die phosphorhaltige Säure in der Retorte in Wasser gelöst wird, hält Kane für das *Pteleyl-Jodür*, $C^6H^6 + I$. Nach dem Auswaschen bildet dieser Körper ein gelbes Pulver. Bei einer dem Glühen nahen Hitze sublimirt er sich in goldglänzenden Schuppen. Er ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether, woraus er in goldglänzenden Schuppen krystallisirt, die beim Trocknen ihren Glanz verlieren. In Dampfform durch ein glühendes Glasrohr geleitet, wird er zersetzt, auf der innern Seite des Rohrs setzt sich Kohle ab und es entwickeln sich Jod und ein wenig Jodwasserstoffsäure. Dieses Verhalten scheint mit der vermutheten Zusammensetzung nicht vereinbar zu sein, nach welcher der Körper drei Mal so viel Wasserstoff

enthält, als zur Verwandlung des ganzen Jodgehalts in Wasserstoffsäure erforderlich ist.

b) Durch *Salpetersäure.* Kane giebt an, dass das Oenol, wenn man es mit Salpetersäure behandelt, 2 At. Sauerstoff aufnimmt und sich damit in ein Oenoloxyd verwandelt. Wenn die Salpetersäure bei fortgesetztem Kochen mit dem Oenol kein Stickoxydgas mehr entwickelt, wird sie abgegossen, der Rückstand mit Wasser gut abgewaschen und dann in Berührung mit Chlorcalcium getrocknet. Die so erhaltene Substanz hat folgende Eigenschaften: Sie ist ein rothgelbes, schweres, dickes und schwer fliefsendes Liquidum von einem durchdringenden, süfslichen Geruch. In Wasser ist es etwas löslich, von Alkalien wird es mit brauner Farbe gelöst. Es absorbirt Ammoniakgas und verwandelt sich damit in eine braune, harzähnliche Masse, die in Wasser löslich ist, woraus man nachher durch vorsichtige Verdunstung Krystalle von einem Ammoniaksalz erhalten kann. Die Lösung dieses Salzes fällt salpetersaures Silber mit gelber Farbe, der Niederschlag wird aber allmälig grau; und durch den geringsten Zusatz von freiem Alkali wird es augenblicklich reducirt. Durch die Analyse wurde dieser neue Körper auf folgende Art zusammengesetzt gefunden:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	6	64,330
Wasserstoff . .	8	7,125
Sauerstoff . .	2	28,545

Atomgewicht: 700,64 . $C^6H^8O^2$. Es verhält sich zum Pteleyl, wie der Oenylalkohol zum Oenyl. Kane nennt es Mesitic-Aldehyde.

3. Verbindungen von Amyl.

Bei der Bereitung des Branntweins sowohl aus Kartoffeln, als auch aus ausgepressten Weintrauben und ausgepressten Runkelrüben erhält man, wenn das Ueberdestillirende anfängt nicht mehr als 1 bis 1½ Proc. Alkohol zu enthalten, ein milchiges Liquidum, welches ein flüchtiges Oel mitführt, was sich in Brennereien in Menge sammeln lässt. Das darin enthaltene Oel, welches Fuselöl genannt wird, besteht aus sitinsaurem

Aethyloxyd, aus einem wahren flüchtigen Oele und aus einer in Wasser wenig löslichen Alkoholart. Diese Alkoholart hat den Namen *Amylalkohol* erhalten, von *ἄμυλον*, Stärke; ihr empirischer Name ist *Kartoffelfuselöl.* Sie kann von dem Aether und von dem flüchtigen Oele gereinigt werden, wie ich weiter unten zeigen werde, und sie besteht aus $C^{10}H^{24}O^{2}$; durch den katalytischen Einfluss von Säuren lässt sie sich, gleichwie der Weinalkohol, theilen in 1 At. Wasser und in 1 At. von einem basischen Oxyd, dem *Amyloxyd*, $C^{10}H^{22}O$, oder durch noch höhere Katalyse in 2 At. Wasser und in ein Amylol, $C^{10}H^{20}$.

Amyloxyd.

Dieses hat, gleich den Oxyden von Aethyl und von Methyl, zwei isomerische Modificationen, von denen die eine basisch ist und beim Freiwerden aus einer Verbindung mit anderen Körpern die Bestandtheile von 1 Atom Wasser aufnimmt und sich damit wieder in Amylalkohol verwandelt. Die zweite dagegen ist indifferent und für sich darstellbar. Diese letztere wollen wir *Amyläther* nennen.

Dieser ist jedoch noch so wenig bekannt, dass ich darüber wenig anzuführen habe. Er wird nicht eben so leicht, wie Aether erhalten, und wenn man versucht, ihn mit Schwefelsäure zu bereiten, so geht er äufserst leicht in Amylol über. Balard bereitet ihn auf die Weise, dass er geschmolzenes Kalihydrat in wasserfreiem Weinalkohol auflöst, die Lösung mit Amylchlorür vermischt und dieses Gemische in einem hermetisch verschlossenen und starken Gefäfse bei + 100° erhält. Aus der erkalteten Masse kann dann der Amyläther durch Wasser ausgefällt werden. Er ist eine Flüssigkeit, welche angenehm riecht, ihren Siedepunkt zwischen + 110° und + 111° hat, und welche besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	10	75,995
Wasserstoff . .	22	13,888
Sauerstoff . .	1	10,117

Atomgewicht: 988,48 . $C^{10}H^{22}O$ = Åmy. Er ist nicht in Gasform gewogen worden, aber wenn 1 At. 2 Vol. ausmacht, so ist das specifische Gewicht 5,4619.

Zweifach-schwefelsaures Amyloxyd, $\dot{A}\mathrm{my}\,\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, ist zuerst von Cahours dargestellt worden, welcher es *Sulfamylsäure* nannte. Es wird erhalten, wenn man gleiche Theile wasserfreien Amylalkohol und concentrirte Schwefelsäure vermischt. Das Gemisch erhitzt sich und wird braun, ohne dass sich dabei schweflige Säure entwickelt. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und in gelinder Wärme verdunstet, bis sie beim Erkalten krystallisirt. Die gesammelten Krystalle werden in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle geschüttelt, um sie zu entfärben, und wieder zur Krystallisation verdunstet. Das Salz muss zwei bis drei Mal umkrystallisirt werden, um es rein zu erhalten.

Aus der Auflösung des reinen Salzes wird die Baryterde genau durch Schwefelsäure ausgefällt und die davon abfiltrirte Lösung in einem Exsiccator bis zu einem dicken Syrup verdunstet, aus dem es dann zuweilen glückt, die Verbindung in feinen Nadeln angeschossen zu erhalten. Ob nicht dies leichter geschieht, wenn freie Schwefelsäure vorhanden ist, welche dann die Mutterlauge bildet, ist nicht durch Versuche ausgemittelt worden. Sie schmeckt sauer und bitter, und sie löst sich leicht in Wasser und in Alkohol auf. In concentrirter Form verträgt sie nicht eine Erhitzung bis zum Sieden, indem dadurch Schwefelsäure in der Flüssigkeit frei wird, und sich Amylalkohol in ölähnlichen Tropfen oben auf ansammelt. Dasselbe geschieht auch, wenn man sie zu weit im luftleeren Raume concentrirt.

Durch ihre Vereinigung mit Basen entstehen Verbindungen von einem schwefelsauren Salz mit neutralem schwefelsauren Amyloxyd, welches noch nicht in freier Form hervorgebracht worden ist. Diese Salze werden durch Auflösen von kohlensauren Salzen in einer Lösung von zweifach-schwefelsaurem Amyloxyd bereitet. Sie sind leicht löslich in Wasser, und die meisten derselben schiefsen in Krystallen an. Wie sich diese Doppelsalze beim Kochen mit der Base im Ueberschuss verhalten, ist nicht untersucht worden.

Schwefelsaures Amyloxyd-Kali, $\dot{K}\dddot{S} + \dot{A}\mathrm{my}\,\dddot{S}$, krystallisirt in feinen, von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte ausgehenden Nadeln, zuweilen in unregelmäfsigen Schuppen. Es ist

farblos, schmeckt bitter, ist leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, und besteht, nach Cahours' Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	10	29,130
Wasserstoff	22	5,323
Sauerstoff	1	3,877
Schwefelsäure	1	19,418
Schwefelsaurem Kali . .	1	42,252

Atomgewicht: 2578,84. $\dot{K}\dddot{S} + C^{10}H^{22}O\dddot{S}$.

Schwefelsaure Amyloxyd-Baryterde, $\dot{Ba}\dddot{S} + \dot{Amy}\dddot{S}$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern, schmeckt bitter, löst sich leicht in Wasser und in heifsem Alkohol, aber wenig in Aether. Das Salz enthält 2 At. Krystallwasser, welches bei + 100° weggeht. Die Lösung in Wasser wird im Sieden zersetzt, wobei schwefelsaure Baryterde niederfällt und Amylalkohol abgeschieden wird. Etwas über + 200° wird das trockene Salz zersetzt, wobei ein ölähnlicher Körper abdestillirt und schwefelsaure Baryterde zurückbleibt.

Schwefelsaure Amyloxyd-Kalkerde, $\dot{Ca}\dddot{S} + \dot{Amy}\dddot{S}$, schiefst in Warzen an, fettig anzufühlen. Das Salz schmeckt bitter und beifsend, enthält 1 At. Krystallwasser und wird wie das Barytsalz zersetzt.

Schwefelsaures Amyloxyd-Kobaltoxyd, $\dot{Co}\dddot{S} + \dot{Amy}\dddot{S}$, krystallisirt in rosenrothen Blättern und ist leicht löslich in Wasser.

Schwefelsaures Amyloxyd-Bleioxyd, $\dot{Pb}\dddot{S} + \dot{Amy}\dddot{S}$, schiefst in schönen, weifsen, kleinen Blättern an, schmeckt süfslich und zugleich bitter, löst sich leicht in Wasser, aber die Lösung zersetzt sich leicht und setzt schwefelsaures Bleioxyd ab. Beim Erhitzen geschieht dies sogleich. Aus einer Lösung dieses Salzes, woraus alle Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd weggenommen worden ist, erhält man, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das zweifach-schwefelsaure Amyloxyd am besten frei von Schwefelsäure zur Bereitung von anderen Salzen.

Schwefelsaures Amyloxyd-Kupferoxyd, $\dot{Cu}\dddot{S} + \dot{Amy}\dddot{S}$, ist leicht löslich und krystallisirt in feinen, grünblauen, seideglänzenden Blättern.

Schwefelsaures Amyloxyd-Silberoxyd, $\dot{Ag}\dddot{S} + \dot{Amy}\dddot{S}$, ist leichtlöslich und schiefst in farblosen Blättern an.

Salpetersaures Amyloxyd scheint nicht zu existiren. Balard fand, dass die Säure in mäfsiger Wärme den Amylalkohol zersetzt und ein Gemenge von salpetrigsaurem und valeriansaurem Amyloxyd hervorbringt. Salpetersaures Urenoxyd-Ammoniumoxyd verhindert nicht die Heftigkeit der Einwirkung, giebt aber salpetrigsaures Amyloxyd in überwiegendem Verhältniss.

Salpetrigsaures Amyloxyd, $\dot{A}my\ddot{N}$, wird am besten erhalten, wenn man die bei der Behandlung von Stärke mit Salpetersäure entwickelte salpetrige Säure in Amylalkohol condensirt und den gebildeten Aether mit Wasser abwäscht. Er hat eine schwach gelbliche Farbe, welche in der Wärme tiefer wird, aber beim Erkalten wieder zurückgeht. Er riecht ähnlich wie salpetrigsaures Aethyloxyd. In Dampfform hat er einen Stich in's Rothe. Er besteht aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff .	10	51,33		
Wasserstoff .	22	9,38	Amyloxyd . . .	67,54
Stickstoff . .	2	11,96	Salpetriger Säure .	32,46
Sauerstoff .	4	27,33		

Atomgewicht: 1463,54. $C^{10}H^{22}O + N^2O^3$. Balard fand das specif. Gewicht in Gasform = 4,03. Wenn 1 At. salpetrige Säure 2 Vol. ausmacht, und sich diese mit 2 Vol. Amyloxyd vereinigt haben, ohne Condensation zu 4 Vol., so ist das specifische Gewicht = 4,07.

Phosphorigsaures Amyloxyd ist von Wurtz dargestellt worden. Man tropft 1 Thl. Amylalkohol in kleinen Portionen nach einander in 1 Thl. Phosphorsuperchlorür, wobei sich Salzsäure mit Heftigkeit entwickelt. Wenn sich die Masse erhitzt, so muss das Gefäfs aufsen stark abgekühlt werden, was unvermeidlich wird, wenn man das Phosphorsuperchlorür in den Amylalkohol tropft. Das Phosphorsuperchlorür muss immer im Ueberschuss angewandt werden. Wenn sich kein Salzsäuregas mehr bildet, so verdünnt man die Masse mit Wasser, wodurch das phosphorigsaure Amyloxyd abgeschieden wird. Von dem Wasser, welches sich bei der Zersetzung des Amylalkohols bildet, ist auch wasserhaltige phosphorige Säure entstanden, welche sich chemisch mit einem Theile des phosphorigsauren Amyloxyds vereinigt hat, zu einem zweifach-phos-

phorigsauren Amyloxyd, welches sich mit dem neutralen mischt. Wenn die phosphorige Säure nur 1 At. Wasser enthielte, so könnte nur die saure Verbindung gebildet werden, aber die Säure enthält 2 At. Wasser, und dadurch wird die Hälfte der Verbindung neutral.

Inzwischen ist diese Verwandlung noch keineswegs im Klaren, denn zur Hervorbringung eines Atoms von jeder Art sind 4 Thle. Amylalkohol und 3 Thle. Phosphorsuperchlorür erforderlich, da zur Bildung von 3 At. phosphoriger Säure 9 At. Sauerstoff vorhanden sein müssen, wovon die aus dem Amylalkohol freigewordenen 4 At. Wasser nur 4 At. hergeben. Hier sind also noch weitere 5 At. Wasser nöthig, um das Phosphorsuperchlorür in Salzsäure und in phosphorige Säure zu zersetzen, in Betreff welcher Wurtz angiebt, dass sie von Amylalkohol herrührten, welcher durch das Superchlorür zu Amylchlorür reducirt werde, wodurch 3 Atomgewichte Amylalkohol erforderlich sind für 1 Atomgewicht Superchlorür. Inzwischen fügt er hinzu, dass diese Verwandlung niemals so geradeauf geschehe, dass man gehörige Rechenschaft darüber geben könne, was wohl davon herrühren müsse, dass zugleich immer mehr oder weniger Amylol gebildet werde.

Wird das Product mit einer mäfsig starken Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, so vereinigt sich die saure Verbindung damit und wird dadurch aufgelöst, während die neutrale zurückbleibt, welche mit Wasser wohl ausgewaschen und bei + 100° getrocknet wird.

Neutrales phosphorigsaures Amyloxyd, $\dot{A}my^{2}\dddot{\overline{P}} + \dot{H}$, bildet ein farbloses Liquidum, welches wie Amylalkohol riecht, beifsend schmeckt und 0,967 specif. Gewicht hat bei + 10°. Sein Siedepunkt ist sehr hoch und es erleidet bei der Destillation eine partielle Zersetzung. Die Bestandtheile halten nur lose zusammen, Wasser und selbst die Feuchtigkeit der Luft verwandeln es in wasserhaltige phosphorige Säure und in Amylalkohol, wovon es herrührt, dass er den Geruch danach hat. Chlor entwickelt Salzsäure und bildet eine farblose, zähe Masse. Es reducirt salpetersaures Silberoxyd, besonders wenn man es damit kocht. Was dabei aus dem Amyloxyd wird, ist nicht angegeben worden. Es besteht, nach Wurtz's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	20	54,014
Wasserstoff . .	46	10,320
Phosphor . .	2	14,095
Sauerstoff . .	6	21,571

Atomgewicht: 2781,48. $2C^{10}H^{22}O + P^2O^3 + H^2O$. Wurtz bekam bei seinen Analysen $^1/_3$ bis 1,2 Proc. Kohlenstoff zu viel, was wohl eine Einmengung von Amylol ausweist. Das Atom Wasser, welches in dieser Aetherart enthalten ist, ist eine grofse Ausnahme von neutralen Aetherarten. Wurtz, welcher die phosphorige Säure als aus PH + 4 O zusammengesetzt betrachtet, findet darin eine Bestätigung seiner Ansicht. Der Gegenstand kann wohl verdienen, ohne vorgefasste Meinung näher studirt zu werden. Wenn der Aether Amylol enthalten hat, so kann leicht $^1/_{23}$ des gefundenen Wasserstoffs von diesem hergerührt haben.

b. *Zweifach-phosphorigsaures Amyloxyd*, $\dot{A}my\dddot{P} + \dot{H}^2\dddot{P}$, wird erhalten, wenn man die Lösung in kohlensaurem Natron mit einer Säure, z. B. Salzsäure, stark übersättigt. Es scheidet sich dann in Gestalt eines ölähnlichen Liquidums ab, welches mit ein wenig kaltem Wasser abgewaschen und im luftleeren Raume getrocknet wird. Es schmeckt sauer, ist nicht flüchtig und wird bei der Destillation zersetzt, wobei sich brennbare Gase bilden und eine geringe Quantität von einer Flüssigkeit ansammelt, welche Silber reducirt. In der Retorte bleibt phosphorige Säure zurück, welche in einer noch höheren Temperatur Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure giebt. Es ist löslich in reinem Wasser, wird aber daraus durch Säuren gefällt. Sich selbst überlassen bei Zutritt von Feuchtigkeit zersetzt es sich in phosphorige Säure und in Amylalkohol, worauf es sich nicht mehr klar in Wasser auflöst. Es zersetzt kohlensaure Salze und bildet mit deren Basen Doppelsalze, welche im Allgemeinen nicht krystallisiren. Die Salze mit alkalischer Base werden gelatinös. Das Barytsalz ist weich, zerfliefslich und leicht löslich in Wasser. Das Bleisalz bildet einen käsigen Niederschlag, der sich wenig in Wasser und in Alkohol auflöst. Bei der Aufbewahrung zersetzt es sich allmälig, selbst in trockener Form.

Borsaures Amyloxyd. Die Borsäure bildet mit dem Amyloxyd zwei Verbindungen: $\dot{A}my\ddot{B}^2$ und $\dot{A}my^3\ddot{B}$.

Zweifach-borsaures Amyloxyd, $\dot{A}my\dddot{B}^2$, ist von Ebelmen entdeckt worden. Man erhitzt 2 Thle. wasserfreien Amylalkohol mit 1 Thl. pulverisirter wasserfreier Borsäure, zuletzt bis auf + 180°, wobei, wenn die Operation in einer Retorte geschieht, fast nichts überdestillirt. Der erkaltete Rückstand wird mit wasserfreiem Aether ausgezogen, welcher abgegossen und abdestillirt wird, worauf man den Rückstand bis zu + 270° erhitzt, um ihn von Amylalkohol zu befreien.

Es ist nun bei + 20° eine durchsichtige, etwas gelbliche, zähe Masse, welche zu Fäden gesponnen werden kann, nach Amylalkohol riecht und brennend schmeckt. Es verträgt + 300°, aber es giebt dann einen weifsen Rauch, bläht sich in stärkerer Hitze auf und lässt geschmolzene Borsäure zurück. Es brennt mit grüner Flamme. Wasser und die Feuchtigkeit der Luft theilen es in wasserhaltige Borsäure und in Amylalkohol. Es besteht, nach Ebelmen's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	10	40,368
Wasserstoff .	22	7,377
Sauerstoff . .	1	5,375
Borsäure . .	2	46,880

Atomgewicht: 1860,89 . $C^{10}H^{22}O + 2\dddot{B}$.

Zweifach-basisches borsaures Amyloxyd, $\dot{A}my\dddot{B} + 2\dot{A}my$, ist von Ebelmen und Bouquet hervorgebracht worden, und wird erhalten, wenn man Borsuperchloridgas in wasserfreien Amylalkohol leitet, wobei sich der Aether abscheidet und oben auf der Flüssigkeit ansammelt. Er wird abgegossen und destillirt. Alles, was bis zu + 250° übergeht, wird abgenommen, indem es nicht diese Aetherart ist. Was zwischen + 250° und + 280° übergeht, wird fractionirt destillirt, bis man eine Flüssigkeit hat, welche zwischen + 270° und + 275° übergeht.

Es ist ein farbloses, öläbnliches Liquidum, welches nach Amylalkohol riecht und 0,870° specif. Gewicht bei 0° hat. Es brennt mit einer weifsen, an den Rändern grünen Flamme und einem weifsen Rauch von Borsäure. Wasser, Alkali und Ammoniak zersetzen es, wie die vorhergehenden. Es besteht, nach der Analyse dieser Chemiker, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	30	66,250
Wasserstoff .	66	12,107
Sauerstoff . .	3	8,819
Borsäure . .	1	12,824

Atomgewicht: 3401,64 . $3C^{10}H^{22}O + \ddot{B}$. Sie bestimmten das specif. Gewicht in Gasform durch Versuche, und fanden es = 10,55. Aber dabei war die Masse in dem Ballon braun geworden. Entspricht 1 Atom Borsäure 2 Vol., und haben sich diese mit 6 Vol. Amyloxydgas verbunden mit einer Condensation von 8 zu 4 Vol., so wird das specif. Gewicht nach der Rechnung 9,399.

Zweifach-basisches kieselsaures Amyloxyd, $\dot{A}my\,\dddot{S}i + 2\,\dot{A}my$, ist von Ebelmen entdeckt worden. Er bereitet es aus Kieselsuperchlorid, in welches er wasserfreien Amylalkohol tröpfelt. Dabei entwickelt sich Salzsäuregas unter Erniedrigung der Temperatur, aber bei abnehmender Gasentwickelung erwärmt sich die Masse. Man destillirt dann das Gemische und fängt besonders auf, was zwischen + 320° und + 340° übergeht, was darauf destillirt wird, bis man es von einem einigermaſsen gleichbleibenden Siedepunkte zwischen + 322° und + 325° erhalten hat.

Es ist ein farbloses Liquidum, welches schwach nach Amylalkohol riecht und 0,863 specif. Gewicht bei + 20° hat. Es brennt mit einer langen weiſsen Flamme und setzt dabei Kieselsäure in Gestalt eines unfühlbaren Pulvers ab. Mit Weinalkohol, Amylalkohol und Aether lässt es sich nach allen Verhältnissen vermischen. Es löst sich nicht in Wasser und wird dadurch nur schwierig zersetzt. Selbst Ammoniak in Alkohol wirkt unbedeutend zersetzend darauf. Aber die fixen Alkalien in Alkohol zersetzen es vollständig. Es besteht, nach Ebelmen's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	30	63,603
Wasserstoff	66	11,623
Sauerstoff	3	8,467
Kieselsäure	1	16,307

Atomgewicht: 3543,22 . $3C^{10}H^{22}O + \dddot{S}i$. Das specifische Gewicht in Gasform wurde = 15,2 gefunden. Diese Zahl stimmt mit keinem einfachen Condensationsverhältniss überein.

Wenn sich alle Bestandtheile darin zu 2 Vol. vereinigt hätten, so würde das Gas 16,3857 wiegen.

Es glückte nicht, eine Verbindung nach einem anderen Verhältnisse hervorzubringen.

Oxalsaures Amyloxyd, $\dot{A}my\,\ddot{C}$, bildet sich, nach Balard, aus Amylalkohol und krystallisirter Oxalsäure, wenn man die letztere in einem ziemlich grofsen Ueberschusse anwendet und beide mit einander erhitzt. Die Masse theilt sich dann in zwei Schichten, von denen die eine eine gesättigte Lösung von Oxalsäure in Wasser, und die obere ein ölähnliches Liquidum, welches zweifach-oxalsaures Amyloxyd ist. Wird dieses abgenommen und für sich destillirt, so steigt die Temperatur sehr rasch auf + 262°, worauf die neutrale Verbindung übergeht, die man aufsammelt, so lange der angeführte Siedepunkt stattfindet. Das Destillat ist flüssig, riecht stark nach Wanzen, und ist völlig neutral. Es besteht, nach Balard's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	12	62,656
Wasserstoff	22	9,542
Sauerstoff	4	27,802

Atomgewicht: 1438,72 . $C^{10}H^{22}O + C^2O^3$. Balard fand das specif. Gewicht in Gasform = 8,4. Wenn sich 2 Vol. Oxalsäure und 2 Vol. Amyloxyd mit einer Condensation von 4 zu 2 Vol. vereinigt haben, so ist das specif. Gewicht = 7,95, wovon der Versuch gar zu sehr abweicht.

Es wird sowohl durch Wasser als auch durch Alkali zersetzt, in Oxalsäure und in Amylalkohol. Flüssiges kaustisches Ammoniak verwandelt es in Amylalkohol und in Oxamid.

Zweifach-oxalsaures Amyloxyd, $\dot{A}my\,\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}$, wird nach der oben angeführten Methode erhalten. Wird es von der Lösung von Oxalsäure abgegossen und erkalten gelassen, so scheidet sich darin aufgelöste Oxalsäure ab. Es ist ölähnlich und riecht nach Wanzen. Es ist sauer und vereinigt sich mit Basen zu Doppelsalzen, welche sämmtlich auflöslich sind. In Betreff dieser hat Balard angeführt, dass, wenn man zuerst die Säure mit kohlensaurem Kalk sättigt, filtrirt und zur Krystallisation verdunstet, nachher der Kalk durch kohlensaures Alkali ausgefällt und auf diese Weise die alkalischen Doppelsalze erhalten werden können. Sättigt man mit kohlensaurem

Baryt, so werden aus diesem Barytsalze durch schwefelsaure Salze die Salze der übrigen Basen erhalten.

Oxalsaures Amyloxyd-Kali, $\dot{K}\ddot{C} + \dot{A}my\ddot{C}$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern.

Oxalsaure Amyloxyd-Kalkerde, $\dot{C}a\ddot{C} + \dot{A}my\ddot{C}$, schiefst in rectangulären Blättern an, welche sich viel mehr in warmem als kaltem Wasser auflösen. Das Salz enthält 2 Atome oder 9,1 Procent Wasser, welches jedoch nicht ausgetrieben werden kann, weil sich das oxalsaure Amyloxyd schon bei + 100° zersetzt in Oxalsäure und in Amylalkohol.

Oxalsaures Amyloxyd-Silberoxyd, $\dot{A}g\ddot{C} + \dot{A}my\ddot{C}$, entsteht durch doppelte Zersetzung, und setzt sich sehr bald in Gestalt von perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden Blättern ab. Es schwärzt sich im Lichte und zersetzt sich von selbst bei der Aufbewahrung.

Oxaminsaures Amyloxyd, $\dot{A}my\ddot{C} + NH^2\ddot{C}$, wird erhalten, wenn man neutrales oxalsaures Amyloxyd Ammoniakgas absorbiren lässt, oder wenn man die Lösung desselben in wasserfreiem Weinalkohol mit Ammoniakgas sättigt. Es ist in Alkohol löslich und wird beim Verdunsten in Krusten von unregelmäfsigen Krystallen erhalten, welche sich sowohl durch siedendes Wasser, als auch durch Alkali zersetzen in Oxaminsäure und in Amylalkohol.

Kohlensaures Amyloxyd ist noch nicht dargestellt worden.

Kohlenacichlorid-kohlensaures Amyloxyd, $2\dot{A}my\ddot{C} + (\ddot{C} + C\mathrm{G}^2)$ ist von Cahours hervorgebracht worden, welcher es bekam, als er das Product von der Zersetzung des oxalsauren Methyloxyds im unmittelbaren Sonnenscheine (s. S. 899) mit wasserfreiem Amylalkohol behandelte. Dabei bildet sich oxalsaures Methyloxyd und eine flüchtigere Aetherart, deren Siedepunkt zwischen + 150° und + 160° liegt, und welche diese Aetherart ist, die aber noch nicht genauer beschrieben wurde.

Urencarbaminsaures Amyloxyd, $\dot{A}my\ddot{C} + NH^2\dot{C} + C^2H^2N^2O^2$, ist von Schlieper dargestellt worden. Es bildet sich wie die entsprechenden Aetherarten, wenn man die Dämpfe von wasserhaltiger Cyansäure in wasserfreiem Amylalkohol condensirt. Die Masse erhitzt sich und wird zuletzt dickflüssig, eine anfangende Krystallisation zeigend. Nach dem Erkalten ist sie fast zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Diese wird in siedendem Wasser aufgelöst und lange Zeit gekocht, während das verdunstende Wasser ersetzt wird, in der Absicht, um Amylalkohol und vielleicht gleichzeitig gebildetes carbaminsaures Amyloxyd zu entfernen. Beim Erkalten schiefst dann der Aether in feinen Krystallen an, zusammengefügt zu grofsen Flocken, welche nach dem Trocknen eine schuppige Masse bilden.

Diese Aetherart ist schneeweifs und hat grofsen Perlmutterglanz, aber sie ist geruch- und geschmacklos. Sie schmilzt leicht und lässt sich schon bei + 100° sublimiren, wenn man sie zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt. Darüber kommt sie in's Sieden, wobei Amylalkohol überdestillirt und Cyanurensäure weifs und krystallinisch zurückbleibt. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser und sie stöfst dieses von sich. Dagegen löst sie sich ziemlich gut in siedendem Wasser, die Lösung bedeckt sich mit einer schillernden Haut, ist völlig neutral und wird nicht durch Metallsalze gefällt. Von Alkohol und Aether wird sie einigermafsen leicht aufgelöst, und aus der Lösung in Alkohol wird sie durch Wasser niedergeschlagen. Ammoniak, Chlor, Brom und Wasserstoffsulfid greifen sie nicht an, aber durch Alkali wird Amylalkohol in der Wärme abgeschieden. Schlieper fand sie zusammengesetzt aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . . .	14	48,320		
Wasserstoff . .	28	8,027	Amyloxyd	45,416
Stickstoff . . .	4	16,084	Urencarbaminsäure	54,584
Sauerstoff . . .	6	27,569		

Atomgewicht: 2176,52 . $C^{10}H^{22}O + C^4H^6N^4O^5$.

Formylsaures-Amyloxyd, $\dot{A}my\overline{F}o$, ist von H. Kopp dargestellt und analysirt worden. 6 Thle. wasserfreies formylsaures Kali, 6 Thle. concentrirter Schwefelsäure und 7 Thle. Amylalkohol werden zusammen destillirt. In der Vorlage scheidet sich eine Schicht von dem Aether ab, dessen Menge durch zugesetztes Wasser noch vermehrt wird. Der Aether wird zuerst mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen, darauf mit Wasser, dann über Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Es ist eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche einen angenehmen Geruch nach reifen Früchten hat. Ihr specif. Gewicht ist 0,8743 bei + 21°, ihr Siedepunkt + 116°, besonders wenn ein Platindraht hineingelegt wird. ⅚ gehen

bei dieser Temperatur über; dann erhöht sich der Siedepunkt auf + 125°. Im Uebrigen zeigt er ein ungleichmäfsiges stofsendes Sieden, das Thermometer steigt über den Siedepunkt, aber nach jedem Stofs bleibt es auf + 116°. Er besteht, nach Kopp's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . . .	12	62,117	Amyloxyd .	68,115
Wasserstoff . . .	24	10,320	Formylsäure .	31,885
Sauerstoff . . .	4	27,563		

Atomgewicht: 1451,20 . $C^{10}H^{22}O + C^2H^2O^3$.

Acetylsaures Amyloxyd, $\dot{A}my\,\bar{A}c$, ist zuerst von Cahours dargestellt worden. Man destillirt 2 Thle. wasserfreies acetylsaures Kali, 1 Thl. Amylalkohol und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure zusammen. Das Product wird mit Kalkmilch behandelt, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche dem acetylsauren Aethyloxyd sehr ähnlich riecht und leichter als Wasser ist. Sein Siedepunkt ist nach Cahours + 125° aber nach H. Kopp + 133°,3. Es destillirt unverändert über. Wasser löst wenig davon auf, aber es löst sich leicht in den Alkoholarten und in Aether auf. Durch kaustisches Alkali theilt es sich in Acetylsäure und in wiederhergestellten Amylalkohol. Es besteht, nach der Analyse von Cahours und Kopp, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	14	64,663	Amyloxyd . .	60,777
Wasserstoff . .	28	10,743	Acetylsäure . .	39,223
Sauerstoff . .	4	24,594		

Atomgewicht: 1626,40 . $C^{10}H^{22}O + C^4H^6O^3$. Sein Gas hat, nach den Versuchen von Cahours, 4,475 specif. Gewicht. Wenn sich 2 Vol. Acetylsäure und 2 Vol. Amylalkohol ohne Condensation zu 4 Vol. verbunden haben, so ist das specifische Gewicht nach der Rechnung 4,4962.

Durch Behandeln mit Chlorgas findet, nach Cahours, eine Auswechselung des Wasserstoffs gegen Chlor statt, an welcher aber das Amyloxyd keinen Theil nimmt, sondern nur die Acetylsäure, was um so merkwürdiger ist, als sie einen der Zwischengrade im Austausch von Wasserstoff gegen Chlor in dieser Säure ausmacht, welche Thl. IV, S. 66 angegeben worden sind, die aber damals, in Folge der Unvollständigkeit der Versuche, nur erst anticipirt waren. Das hier von Cahours

gegebene positive Factum, in Zukunft unterstützt durch andere ähnliche, wird dann darlegen, dass Acetyl kein selbstständiges Radical ist, sondern Oxalyl, gepaart mit Methyl oder einem mit diesem isomerischen Körper.

Man leitet Chlorgas in wasserfreies acetylsaures Amyloxyd, welches bei + 100° erhalten wird, und setzt das Einleiten fort, so lange noch die Entwickelung von Salzsäure fortdauert. Das Product wird zuerst mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen, darauf mit Wasser, und dann im luftleren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Es ist ein ziemlich leichtflüssiges Liquidum, riecht angenehm, sinkt in Wasser unter, und verträgt eine Temperatur bis zu + 150°, ohne sich zu verändern, aber es wird dann gelb und zersetzt, wenn die Temperatur höher steigt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und noch mehr in Aether. Es besteht, nach Cahours' Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . . .	14	42,270
Wasserstoff . . .	24	6,019
Chlor	4	35,653
Sauerstoff	4	16,078

Atomgewicht: 2488,00. $C^{10}H^{22}O + C^4H^2Cl^4O^3$. Cahours, welcher nicht die Verwandlungen desselben mit kaustischem Alkali oder mit Ammoniakgas untersuchte, nennt es *Chloracétate d'amilène.* Es scheint nach der Analyse klar zu sein, dass 2 Aequivalente Wasserstoff in der Säure gegen 2 Aequivalente Chlor ausgewechselt worden sind, und dass also die Säure Oxalsäure sein muss, gepaart mit Formylsuperchlorür $= \ddot{\mathrm{C}} + C^2H^2\mathrm{Cl}^2$, d. h. Formylsuperchlorür-Oxalsäure, mit welcher Säure das Amyloxyd verbunden ist.

Setzt man es im Sonnenschein der Einwirkung von Chlorgas aus, so wird rasch eine, der Quantität nach nicht bestimmte Portion Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt, und man hat sehr Ursache anzunehmen, dass sich die Säure dabei in Trichloroxalsäure verwandelt. Darauf fährt die Absorption des Chlorgases so langsam fort, dass Monate darauf hingehen, ehe sie beendigt ist; aber das Resultat davon ist nicht studirt worden. Es ist klar, dass die verschiedenen Zwischengrade der Verwandlung dieses Aethers durch Chlor verdienen, von einem theoretischen Gesichtspunkte aus mit Sorgfalt untersucht zu werden.

Zweifach-tartrylsaures Amyloxyd, $\dot{A}my\overline{Tr} + \dot{H}\overline{Tr}$, wird nach Balard erhalten, wenn man Tartrylsäure in Amylalkohol auflöst und den Ueberschuss von diesem abdestillirt. In der Vorlage sammelt sich eine saure Flüssigkeit und ein ätherartiger Körper an, welche aber beide nicht untersucht worden sind. Es wäre möglich, dass der letztere neutrales tartrylsaures Amyloxyd sein könnte. In der Retorte bleibt ein Syrup zurück, welcher einen noch nicht untersuchten Körper absetzt. Man löst den Syrup in Aether auf, der einen weifsen Körper ungelöst zurücklässt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt zweifach-tartrylsaures Amyloxyd zurück in Gestalt eines Syrups, welcher bitter schmeckt und sauer reagirt. Er besteht, berechnet nach den Analysen seiner Doppelsalze, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	18	49,137	Amyloxyd . .	35,921
Wasserstoff . .	32	7,256	Wasser . . .	4,087
Sauerstoff . .	12	43,607	Tartrylsäure . .	59,992

Atomgewicht 2751,84. $(C^{10}H^{22}O + C^4H^4O^5) + (H^2O + C^4H^4O^5)$.

Wird die Auflösung in Wasser mit kohlensauren Basen vermischt, so wird die Kohlensäure ausgetrieben und ein neutrales Doppelsalz gebildet. Diese Doppelsalze zersetzen sich leicht, und Balard hat nur zwei davon dargestellt:

Tartrylsaure Amyloxyd-Kalkerde, $\dot{A}my\overline{Tr} + \dot{C}a\overline{Tr}$, krystallisirt aus einer in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten in Blättern, welche einen fettartigen Perlmutterglanz haben. Das Salz ist in warmem Wasser viel leichter löslich als in kaltem.

Tartrylsaures Amyloxyd-Silberoxyd, $\dot{A}my\overline{Tr} + \dot{A}g\overline{Tr}$, fällt, wenn man eine Lösung des vorhergehenden Salzes mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, in perlmutterglänzenden Schuppen nieder, wozu aber die Lösungen concentrirt sein müssen, weil das Silbersalz sonst aufgelöst bleibt.

Valeriansaures Amyloxyd, $\dot{A}my\overline{Vl}$, wurde von Dumas und Stafs entdeckt, welche es erhielten, als sie Amylalkohol mit Salpetersäure behandelten, die saure Flüssigkeit mit Alkali sättigten und dann destillirten. Dabei ging ein flüchtiges Oel über, welches sie *Valerianaldehyd* nannten, weil sich die Zusammensetzung desselben zu der der Valeriansäure zu verhalten schien, wie die des Aldehyds zu der der Acetylsäure. Sie bemerkten jedoch, dass, wenn man sein Atomgewicht so hoch

nimmt, dass es 4 At. Sauerstoff enthält, es valeriansaures Amyloxyd sein könnte. Sie erhielten es auch, als sie zweifach-schwefelsaures Amyloxyd mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali vermischten, wobei es sich oben auf der Flüssigkeit ansammelte. Die Bildung der Valeriansäure hierbei beruht auf der von Dumas und Stafs gemachten Beobachtung, dass sich der Amylalkohol unter allen den Umständen, unter welchen Weinalkohol in Acetylsäure und Holzalkohol in Formylsäure verwandelt wird, in Valeriansäure verwandelt, was Cahours durch seine Versuche weiter bestätigt hat. Der Aether lässt sich auch auf gewöhnlichem Wege aus Amylalkohol und Valeriansäure darstellen. Er ist ein ölähnliches Liquidum, riecht rettigartig, ist leichter als Wasser, hat + 196° Siedepunkt, und besteht, nach den Analysen von Dumas und Stafs, aus:

	Atome.	Procente.		
Kohlenstoff . .	20	69,814	Amylalkohol . .	45,933
Wasserstoff . .	40	11,599	Valeriansäure .	54,067
Sauerstoff . .	4	18,587		

Atomgewicht: 2152,00 . $C^{10}H^{22}O + C^{10}H^{18}O^3$. Nach Balard's Versuchen hat das Gas davon 6,17 specif. Gewicht. Wenn sich 2 Vol. Valeriansäure und 2 Vol. Amyloxyd ohne Condensation zu 4 Vol. vereinigt haben, so ist das danach berechnete specif. Gewicht = 5,9471. Durch Alkali wird es in Amylalkohol und in Valeriansäure zersetzt.

Andere Verbindungen von Amyloxyd mit Sauerstoffsäuren sind bis jetzt nicht hervorgebracht und untersucht worden.

Höhere Katalyse des Amyläthers. Wird der Amylalkohol sowohl als auch der Amyläther mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so vereinigt sich der Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser, von dem aus dem ersteren 2 und aus dem letzteren 1 At. austritt, welches von der Phosphorsäure gebunden wird, worauf $C^{10}H^{20}$ übrig bleibt. Aber um diese Verwandlung vollständig zu erreichen, muss das Destillat ein Paar Mal in die Retorte zurückgegossen und von Neuem destillirt werden. Dieser Körper wurde zuerst von Cahours dargestellt, welcher ihn *Amilène* nannte, in Uebereinstimmung mit *Etherène* für Aetherol. Wir wollen ihn *Amylol* nennen.

Er kann auch durch Destillation des Amylalkohols mit concentrirter Schwefelsäure erhalten werden, aber gemengt

mit einem schwefelhaltigen Körper, welcher nicht abgeschieden werden kann, und die Schwefelsäure bildet in der Retorte eine pechähnliche Masse.

Das Amylol ist eine polymerische Modification vom Elayl, dessen procentische Zusammensetzung es hat, aber mit einem 5 Mal höheren Atomgewicht, was am besten aus seinem specifischen Gewichte in Gasform zu ersehen ist, welches Cahours = 5,061 fand. Dieses nähert sich dem Verhältnisse, dass 10 Vol. Kohlengas und 20 Vol. Wasserstoffgas sich von 30 zu 4 Vol. condensirt haben, wobei jedoch das danach berechnete specifische Gewicht nicht ganz so hoch ausfällt, sondern nur 4,34 wird. Aber die Abweichung zwischen Versuch und Rechnung scheint eine Erklärung durch Versuche von Balard zu erhalten, welcher das Amylol durch Destillation von Amylalkohol mit wasserfreiem Chlorzink hervorbrachte, wobei er das Destillat öfterer zurückgofs. Er bekam dann als Endproduct ein flüchtiges Oel, welches die Zusammensetzung des Amylols hatte, welches sich aber durch fractionirte Rectification in mehrere, isomerische, aber ungleich flüchtige Körper theilte. Der flüchtigste davon hatte seinen Siedepunkt unter + 100°, roch nach faulem Kohl, und hatte 2,68 specif. Gewicht in Gasform. Dieses ist nahe 3 Mal so grofs, wie das vom Elaylgas, was dann 2,87 ausmacht und C^6H^{12} voraussetzt, condensirt zu 2 Vol. Ein anderes Oel, welches bei + 160° überging, hatte 4,9 specif. Gewicht in Gasform, welches sich also dem von Cahours gefundenen mehr nähert, als dem richtigen theoretischen specifischen Gewichte. Ein drittes Oel, welches zwischen + 180° und + 200° überging, hatte in Gasform 5,8 und ein viertes, zwischen + 240° und + 280° übergehendes Oel hatte 7,7 specif. Gewicht in Gasform. Aber diese weniger flüchtigen und schwereren Oele zeigten bei der Analyse einen verminderten Gehalt an Wasserstoff, und sie enthielten anstatt des normalen 14,247 nur 13,8 bis 13,9 Proc. Wasserstoff. Daraus scheint es klar zu sein, dass sich der Wasserstoff bei den mehreren Destillationen fortwährend auf Kosten der Luft oxydirt und dass die Verhältnisse zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff entstanden sind, welche $C^{10}H^{18}$ und $C^{10}H^{16}$ entsprechen, und welche sich dann einmischten und durch Destillation nur approximativ trennen liefsen. Aufserdem werden wir weiter unten sehen, dass sich natürliche

flüchtige Oele, welche durch Destillation mit Wasser erhalten werden, wenn man sie nachher für sich destillirt, durch die stärkere Hitze, welcher sie dabei ausgesetzt werden, in ihrem Condensationszustande, aber nicht in ihrer Zusammensetzung so verändern, dass sie einen höheren Siedepunkt bekommen und mehrere Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften erhalten, ohne Zweifel auch begleitet von einem anderen Atomgewicht (S. Terpenthinöl). Ich erinnere ferner daran, dass sich ein gleiches Verhalten beim Aetherol zeigt, welches aus Weinalkohol mit Chlorzink bereitet wird.

Das Verhalten des Amyläthers gegen Chlor und die Producte davon sind noch nicht studirt worden.

Amyl.

Aus demselben Grunde, wie wir die Radicale Aethyl, Methyl und Oenyl annehmen, müssen wir auch das Radical Amyl anerkennen, welches dann besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	10	84,549
Wasserstoff .	22	15,451

Atomgewicht: 888,48 . $C^{10}H^{22}$ = Amy. Wenn sich die Volumen der Grundstoffe zu 2 Vol. Amylgas vereinigt haben, so ist das specif. Gewicht in Gasform = 4,9091, was auch durch das specif. Gewicht bestätigt wird, welches die gasförmigen Verbindungen davon mit Salzbildern haben.

Der Sauerstoff des Amyloxyds kann gegen Schwefel und Salzbilder ausgewechselt werden, und die dadurch entstehenden Verbindungen sind den entsprechenden Verbindungen des Aethyls und Methyls völlig analog.

Schwefelamyl, $\acute{Amy}$, ist von Balard dargestellt worden. Man löst das erste Schwefelkalium, $\acute{K}$, und Amylchlorür zusammen in Weinalkohol auf, und destillirt oder erhitzt das Gemisch in einem starken und verschlossenen Gefäfse bis zu + 100°, worin es eine Weile erhalten wird. Dabei bilden sich Chlorkalium und Schwefelamyl, welches letztere aus dem Alkohol durch Wasser ausgefällt wird, worauf man es über Chlorcalcium trocknet.

Es ist ein farbloses Liquidum, welches nach Knoblauch riecht, leichter als Wasser ist und bei + 216° siedet. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, und es besteht, nach Balard's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	10	68,966
Wasserstoff .	22	12,603
Schwefel . .	1	18,431

Atomgewicht: 1089,23. $C^{10}H^{22}S$. Balard fand das specifische Gewicht in Gasform = 6,3. Wenn sich 1 Vol. Schwefelgas mit 2 Vol. Amylgas verbunden und sich diese einander von 3 zu 2 Vol. condensirt haben, so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung = 6,0189.

Die Hervorbringung höherer Schwefelungsstufen ist noch nicht versucht worden.

Amylsulfhydrat, $\acute{A}my\acute{\dot{H}}$, ist zuerst von Krutzsch hervorgebracht worden. Es wird aus schwefelsaurem Amyloxyd-Kali erhalten, wenn man eine Lösung davon mit einer starken Lösung von Kaliumsulfhydrat, die völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden ist, vermischt und aus einem Oelbade bei höchstens + 120° destillirt, um das stofsende Sieden zu vermeiden. Anfangs geht nur Wasser über, darauf folgt die neue Verbindung in ölähnlichen Tropfen. Sie wird dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und für sich destillirt.

Sie ist eine farblose Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht, durchdringend nach Knoblauch riecht, und ein specifisches Gewicht von 0,835 bei + 21° hat. Dieses ist ganz gleich mit dem vom Schwefeläthyl. Siedepunkt + 117°. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, verändert sich nicht durch Kalilauge, so dass sie darüber unverändert abdestillirt werden kann, und besteht, nach Krutzsch's Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	10	57,676
Wasserstoff .	24	11,498
Schwefel . .	2	30,826

Atomgewicht: 1302,46. $C^{10}H^{22}S + H^2S$. Das specifische Gewicht in Gasform ist, nach Krutzsch's Versuchen, = 3,631.

Wenn sich 2 Vol. Wasserstoffsulfid und 2 Vol. Schwefelamylgas ohne Condensation zu 4 Vol. vereinigt haben, so ist das specifische Gewicht nach der Rechnung = 3,5988.

Das Wasserstoffsulfid lässt sich darin gegen Schwefelmetalle auswechseln, aber es sind nur erst wenige Producte dieses Austausches studirt worden.

Schwefelamyl-Schwefelblei, Ṕb Ámy, wird erhalten, wenn man eine Lösung von neutralem acetylsauren Bleioxyd mit Amylsulfhydrat schüttelt, wobei es sich in Gestalt eines terpenthinähnlichen Coagulums absetzt. Es kann auch, wiewohl schwieriger, durch Digestion von Amylsulfhydrat mit Bleioxyd erhalten werden, wobei aber dasselbe Product entsteht.

Schwefelamyl-Schwefelkupfer, Ću Ámy, bildet sich, wenn man das Amylsulfhydrat mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd schüttelt, wobei es eine grüne, klebrige Masse bildet. Wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd wird nicht dadurch zersetzt.

Schwefelamyl-Schwefelquecksilber, H́g Ámy, wird mit gröfster Leichtigkeit aus Quecksilberoxyd und Amylsulfhydrat erhalten; sie erhitzen sich dabei so stark, dass die Masse zu einem farblosen Liquidum schmilzt, welches beim Erkalten erstarrt zu einer farblosen, durchsichtigen, strahlig blätterigen Masse, die sich nicht in Wasser auflöst, aber wohl in siedendem Alkohol und in Aether, und welche daraus beim Erkalten in Schuppen anschiefst. Sie schmilzt bei + 100° klar und farblos. Durch siedende Kalilauge wird ihre Zusammensetzung nicht verändert. Unter Wasser wird sie, wenn man Schwefelwasserstoff hineinleitet, zersetzt, aber schwierig und langsam.

Verwandlung des Amylsulfhydrats. Mit Salpetersäure bildet es eine gepaarte Schwefelsäure, vollkommen analog denen, welche unter denselben Umständen aus Aethyl- und Methylsulfhydrat hervorgebracht werden. Sie ist von Erdmann und Gerathewohl entdeckt und beschrieben worden.

Sulfamylschwefelsäure. Sie wird auf folgende Weise bereitet: Man giefst Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht in eine tubulirte Retorte mit tubulirter Vorlage, erhitzt sie darin gelinde und setzt Amylsulfhydrat hinzu. Bei einem gewissen Wärmegrade fängt die Salpetersäure an darauf einzuwirken, und das auf der Flüssigkeit schwimmende Amylsulfhydrat tief

roth zu färben, durch die Lösung von Stickoxydgas darin. Die Zersetzung fängt dann bald an mit Heftigkeit vor sich zu gehen, aber etwas bleibt immer ungelöst in Gestalt eines gelben Oels; man setzt dann mehr Sulfhydrat hinzu und fährt damit allmälig fort, so lange noch ein neuer Zusatz von der Säure zersetzt wird. Das Amylsulfhydrat, welches während der Zeit überdestillirte, wird in die Retorte zurückgegossen. Nachdem alle Wirkung beendigt ist, wird das noch Unzersetzte abgenommen, welches ebenfalls eine Veränderung erlitten und Sauerstoff aufgenommen hat; aber es ist nicht untersucht worden.

Die Lösung in der Salpetersäure wird im Wasserbade verdunstet, bis aller Geruch nach Salpetersäure-Dämpfen verschwunden ist, wobei dann die Sulfamylschwefelsäure zurückbleibt in Gestalt eines dicken Syrups, welcher ein wenig freie Schwefelsäure enthält, welche auf die Weise daraus weggenommen wird, dass man die Säure in Wasser auflöst und die Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd behandelt, bis sie ein wenig bleihaltig geworden ist; darauf wird das schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt, die Flüssigkeit von aufgelöstem Blei durch Schwefelwasserstoff befreit, filtrirt und im Wasserbade wieder bis zur Syrupdicke verdunstet.

Sie kann nicht krystallisirt erhalten werden, schmeckt scharf sauer, zugleich etwas eigenthümlich, zerfliefst in der Luft, und ihre Zusammensetzung, berechnet nach der des Silbersalzes, ist:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	10	41,676
Wasserstoff .	24	8,309
Schwefel . .	2	22,275
Sauerstoff . .	5	27,740

Atomgewicht: 1802,46 . $\dot{H} + S^2O^3 + C^{10}H^{22}O$. Sie enthält 6,24 Procent Wasser. Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist 1689,98. Sie ist aus 1 At. Amylsulfhydrat entstanden durch Aufnahme von 5 At. Sauerstoff. In Betreff des Theoretischen ihrer Zusammensetzung verweise ich auf das, was schon bei der entsprechenden Sulfäthylschwefelsäure gesagt worden ist.

Sie bildet mit Basen eigenthümliche Salze, zu deren Bereitung die Säure nicht gereinigt worden zu sein braucht, weil

die geringe Menge von schwefelsaurem Salz, welches gebildet wird, stets ungelöst bleibt, wenn man das Salz nach dem Verdunsten bis zur Trockne in Alkohol wieder auflöst, woraus es dann beim Verdunsten oder Erkalten anschiefst.

Sulfamylschwefelsaures Kali, $\dot{K}\ddot{S} + \dot{A}my$, schiefst in farblosen Blättern an, die sich leicht in Wasser und in Alkohol auflösen. Das *Ammoniumoxydsalz* verhält sich eben so.

Sulfamylschwefelsaure Baryterde, $\dot{B}a\ddot{S} + \dot{A}my$, schiefst beim Erkalten an. Eine zu starke Lösung erstarrt ganz. Sie bildet durchsichtige Blätter, welche fettig anzufühlen sind und 1 At. Krystallwasser enthalten, welches erst bei + 160° weggeht, ohne dass das Salz zerstört wird. Das Salz löst sich in 10 Thln. Wasser bei + 19° und es rotirt auf der Oberfläche des Wassers, wie buttersaure Baryterde. Von warmem Alkohol wird es viel mehr, als vom kaltem aufgelöst. Das *Kalksalz* schiefst in farblosen Blättern an.

Sulfamylschwefelsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\ddot{S} + \dot{A}my$, krystallisirt in strahlig blättrigen Gruppen aus einer erkaltenden, weniger starken Lösung. Eine stärkere Lösung erstarrt ganz. Das Salz enthält 10 Atome Krystallwasser, wovon 9 bei + 100° weggehen; das zehnte noch nicht bei + 120°, und in stärkerer Hitze wird das Salz braun. Es ist in Alkohol auflöslich.

Sulfamylschwefelsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\ddot{S} + \dot{A}my$, schiefst in blaugrünen Tafeln an, welche im Exsiccator durch Wasserverlust undurchsichtig werden.

Sulfamylschwefelsaures Silberoxyd, $\dot{A}g\ddot{S} + \dot{A}my$, schiefst in rhombischen Tafeln an; wird aber die Lösung zu weit verdunstet, so erstarrt sie beim Erkalten wie coagulirtes Eiweifs. Ein stark vergröfserndes Mikroskop zeigt darin ein Gewebe von haarfeinen Krystallen. Das Salz ist wasserfrei.

Amyl-Sulfocarbonat ist noch nicht für sich hervorgebracht worden.

Zweifach-Amyl-Oxysulfocarbonat, $(\dot{A}my\,\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}) + 2(\acute{A}my\,\acute{\acute{C}} + \acute{H}\acute{\acute{C}})$, ist von Erdmann hervorgebracht worden. Es wird erhalten, wenn man Kalium-Amyl-Oxysulfocarbonat mit verdünnter Salzsäure übergiefst, welche Chlorkalium auflöst und die saure Verbindung in Gestalt eines blassgelben Oeles zurücklässt, welche dann oben auf der Flüssigkeit schwimmt, und einen durchdringenden Geruch verbreitet. In

reinem Wasser sinkt sie unter. Sie muss sogleich durch Chlorcalcium von Wasser befreit werden, weil sie durch das Wasser zersetzt wird. Sie röthet stark das Lackmuspapier, lässt sich entzünden und verbrennt mit einer stark leuchtenden Flamme. Sie färbt die Haut gelb. Mit Basen bildet sie eigenthümliche Doppelsalze.

Kalium - Ȧmyl - Oxysulfocarbonat, (K̇ C̈ Ȧmy C̈) + 2 (Ḱ C̋ + Ámy C̋) wurde zuerst von de Koninck dargestellt. Es wird erhalten, wenn man wasserfreien Amylalkohol in der Kälte mit festem und von Krystallwasser befreitem Kalihydrat sättigt, und dann Kohlensulfid hinzufügt, bis alle alkalische Reaction verschwunden ist. Das Gemisch erwärmt sich und beim Erkalten erstarrt es zu einem Brei von glänzenden, blassgelben Schuppen. Hat man Kalihydrat im Ueberschuss hinzugesetzt, so verwandelt sich auch dieses allmälig, wenn das Kohlensulfid hinreicht, in eine blassgelbe aufgequollene Masse. Das Salz wird durch Waschen mit wasserfreiem Aether von der Mutterlauge befreit und zwischen Löschpapier ausgepresst, welches dabei oft gewechselt wird. Es ist leicht löslich in Wasser und in wasserfreiem Alkohol, aber wenig löslich in Aether. Balard hat durch die Analyse desselben dargelegt, dass die Zusammensetzung mit der angeführten Formel übereinstimmt.

Die Lösung dieses Salzes wechselt, wenn man sie mit anderen Salzen vermischt, das Kali gegen die Basen derselben aus. Mit acetylsaurem Bleioxyd entsteht ein weifser Niederschlag, der sich im Sieden schwärzt. Schwefelsaures Kupferoxyd bildet einen citrongelben, flockigen, Quecksilberchlorid einen weifsen, sich im Sieden nicht schwärzenden, und salpetersaures Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der sich weder im Lichte noch beim gelinden Erwärmen schwärzt.

Amylchlorür, Amy Cl, wurde zuerst von Cahours dargestellt. Es wird erhalten, wenn man Amylalkohol mit einem gleichen Gewicht Phosphorchlorid vermischt und destillirt. Es wird dann mit alkalihaltigem Wasser gewaschen und in einem Bade von einer Kochsalzlösung davon abdestillirt. Balard bereitet es aus Amylalkohol, der mit Salzsäuregas gesättigt oder selbst mit starker Salzsäure vermischt und destillirt wird. Das Destillat wird mit Salzsäure gewaschen, welches den

Amylalkohol auflöst und das Chlorür zurücklässt, worauf man es durch Waschen mit Wasser von der Salzsäure befreit.

Es ist ein farbloses Liquidum, welches ziemlich angenehm riecht, seinen Siedepunkt bei + 102° hat, völlig neutral ist, mit leuchtender und grün geränderter Flamme verbrennt, sich nicht in Wasser auflöst, aber von Alkoholarten und von Aether aufgelöst wird. Es besteht, nach Cahours' Analyse, aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff .	10	56,407
Wasserstoff. .	22	10,308
Chlor	2	33,285

Atomgewicht: 1331,76 . $C^{10}H^{22}Cl^2$. Das specif. Gewicht in Gasform ist, nach Cahours Versuchen, 3,77. Wenn sich 2 Vol. Chlorgas und 2 Vol. Amylgas ohne Condensation zu 4 Vol. vereinigt haben, so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung 3,6798.

In einer Atmosphäre von Chlorgas wird Wasserstoff daraus ausgewechselt, aber davon ist nur das Endproduct von der Einwirkung des Chlors im Sonnenschein von Cahours studirt worden. Nach gehöriger Reinigung ist es eine farblose Flüssigkeit, welche campherartig riecht, und besteht aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	10	15,722
Wasserstoff	6	0,783
Chlor	18	83,495

Atomgewicht: 4778,15 . $C^4H^6Cl^6 + 3C^2Cl^4 = Ac\,\text{Є}l^3 + 3\,\text{ЄЄ}l^2$, oder Acetylsuperchlorid mit 3 At. Oxalchlorid. Die Verwandlung desselben durch Kalihydrat, Ammoniak und Alkohol ist jedoch nicht studirt worden, so dass die rationelle Zusammensetzung bis jetzt nur eine bloſse Vermuthung ist.

Amylbromür, Amy Br, wird, nach Cahours, erhalten, wenn man 15 Thle. Amylalkohol mit 1 Thl. Phosphor und $2^2/_3$ Thln. Brom der Destillation unterwirft. Das Destillat wird mit Wasser gut ausgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dann wieder destillirt.

Es ist ein farbloses Liquidum, welches knoblauchartig riecht und scharf schmeckt. Es ist schwerer als Wasser, lässt sich schwierig entzünden, aber es brennt dann mit einer grünlichen Flamme. Es löst sich nicht in Wasser auf, aber dagegen

leicht in Alkohol und in Aether. Es besteht, nach Cahours' Analyse, aus:

		Atome.	Procente.
Kohlenstoff	.	10	39,786
Wasserstoff	.	22	7,271
Brom . . .	.	2	52,943

Atomgewicht: 1888,10 . $C^{10}H^{22}Br^{2}$. Kalihydrat zersetzt es schwierig in Wasser, aber leicht in Alkohol.

Amyljodür, Amy I, wird, nach Cahours, erhalten, wenn man 15 Thle. Amylalkohol, 1 Thl. Phosphor und 8 Thle. Jod zusammen destillirt, wobei es langsam übergeht. Es wird dann wie das vorhergehende gereinigt.

Es ist farblos, riecht nach Knoblauch, schmeckt scharf, ist schwerer als Wasser, siedet bei + 120°, entzündet sich nicht eher als im Sieden und brennt dann mit einer purpurrothen Flamme. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und besteht, nach Cahours' Analyse, aus:

		Atome.	Procente.
Kohlenstoff.	.	10	30,358
Wasserstoff	.	22	5,548
Jod . . .	.	2	64,094

Atomgewicht = 2474,47 . $C^{10}H^{22}J^{2}$. Cahours fand das specifische Gewicht in Gasform = 6,675. 2 Vol. Jodgas und 2 Vol. Amylgas, verbunden ohne Condensation zu 4 Vol., geben ein specifisches Gewicht von 6,8383. Kali zersetzt es wenig in Wasser, aber sogleich in Alkohol.

Amylcyanür, Amy Cy, wird, nach Balard, durch trockene Destillation von oxalsaurem Amyloxyd oder schwefelsaurem Amyloxyd-Kali mit Cyankalium erhalten. Balard giebt an, dass es dem Aethylcyanür ganz ähnlich sei.

III. Klasse der Halide.

Salpetersaure und salpetrigsaure organische Oxyde.

Wenn Salpetersäure in der Wärme auf organische Stoffe einwirkt, so setzt sie die Bestandtheile auf mehrfache Weise um, wie schon im Thl. IV, S. 79 angeführt worden ist. Oft

ist dieses nur ein einfacher Oxydationsprocess, aber es geschieht nicht so selten, dass unter den neuen Körpern, welche gebildet werden, solche entstehen, welche der Salpetersäure zum Paarling dienen, oder welche völlig neutrale Verbindungen mit Salpetersäure oder salpetriger Säure geben. Diese letzteren sind es, wovon hier die Rede ist.

Wenn diese entstehen, so sind sie leicht an ihrer Eigenschaft erkennbar, beim raschen Erhitzen abzubrennen, entweder mit einem augenblicklichen Feuer-Phänomen, welches in einem verschlossenen Raume eine gewaltsame Explosion bewirkt, oder mit der geringeren Heftigkeit, wie z. B. feuchtes Schiefspulver, wodurch also die Gegenwart dieser Säuren als solche dargelegt wird. In den letzteren Jahren hat man auf eine sonderbare Weise die Natur dieser Verbindungen verkannt, dadurch, dass man sie nach den Ansichten der Typen-Theorie als Substitutions-Producte betrachtete, worin der Wasserstoff durch $\dddot{\text{N}}$ ersetzt sei.

Das Verfahren, zu ihrer Hervorbringung die Salpetersäure anzuwenden, ist ein zweifaches, wesentlich verschiedenes, je nachdem die Säure kalt ist und ihre höchste Concentration $= \dot{\text{H}}\dddot{\text{N}}$ besitzt, oder ob sie verdünnt und warm ist.

1. Höchst concentrirte Salpetersäure von 1,51 specifischem Gewicht wird mit 2 bis 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure vermischt, und der organische Körper in kleinen Portionen nach einander, aber in kurzen Zwischenräumen hineingebracht und damit wohl umgerührt. Man darf nicht die Säure auf den organischen Körper giefsen, weil die zuerst hineinkommende Säure beim Einsaugen von der Masse leicht eine Erhitzung und Entzündung veranlasst.

Nach wenigen Minuten hat dann, wenn der organische Körper fein zertheilt war, die Verwandlung stattgefunden, im entgegengesetzten Falle muss die Säure längere Zeit einwirken, und man kann die Wirkung 12 bis 24 Stunden fortdauern lassen ohne Nachtheil, nur darf die Masse nicht erwärmt werden, oder Gelegenheit haben, Feuchtigkeit anzuziehen. Die Säure wird dann abgegossen und das Product zwischen Bleiplatten wohl ausgepresst, welche von der mit Schwefelsäure gemengten Salpetersäure nicht angegriffen werden. Darauf wirft man es in eine gröfsere Menge von Wasser, am besten in ein

Porcellan-Sieb, das man in Wasser einsenkt, bis dieses über der Masse steht, wo dann die Säure in dem untergesetzten Gefäfs rasch nach dem Boden nieder fliefst. Versucht man, das Product wiederholt mit wenig Wasser zu waschen, so wird es mit einer noch hinreichend starken Säure umgeben, um eine Zersetzungs-Operation mit Entwickelung von Stickoxydgas zu beginnen. Man wäscht es dann mit Wasser, bis dieses nicht mehr Lackmuspapier röthet, und trocknet es in einer Temperatur, welche nicht + 100° übersteigt.

Bei dieser Verwandlung wird keine Spur von etwas Gasförmigem entwickelt, und sehr oft behält der organische Körper seine Form, Farbe und seinen Zusammenhang, so dass man danach nicht die bedeutende Veränderung, welche darin vor sich gegangen ist, würde vermuthen können.

Der innere Hergang besteht ganz einfach darin, dass gewisse Atome Sauestoff und Wasserstoff in dem organischen Körper sich zu Wasser vereinigen, welche durch eine entsprechende (vielleicht zuweilen durch eine gröfsere oder geringere) Atomen-Anzahl von wasserfreier Salpetersäure ersetzt werden. Das abgeschiedene Wasser bleibt in der Säure, und aus diesem Grunde wird die Salpetersäure mit so viel Schwefelsäure vermischt, das diese sich das Wasser aneignet, und dass die Salpetersäure auf dem Minimum ihres Wassergehalts erhalten wird. Wenn man nur Salpetersäure anwenden wollte, so würde weit mehr davon erforderlich sein, weil sie durch das abgeschiedene Wasser verdünnter wird, welches sowohl aus dem organischen Körper als auch aus der Salpetersäure, welche in die Verbindung eintritt, abgeschieden wird.

Enthält die angewandte Salpetersäure salpetrige Säure, so tritt auch diese in die Verbindung ein, und sie pflegt vorzugsweise diese einzugehen, aus dem Grunde, weil sie ein weit schwächeres Vereinigungsstreben zu Wasser hat, als die Salpetersäure, welche dieses schwieriger abgiebt, weshalb sich die salpetrige Säure am leichtesten des organischen Oxyds bemächtigt, so dass man dann eine gemengte Verbindung von dem salpetrigsauren und salpetersauren Halid bekommt. Legt man darauf eine neue Portion von dem organischen Körper in die abgegossene Säure, so erhält man das salpetersaure Halid allein. Die sogenannte Schiefsbaumwolle, ein Product sowohl von Baumwolle, als auch von allen Stoffen, welche

von Lignin (Holzfaser) ausgemacht werden, ist ein jetzt allgemein bekanntes Beispiel von Verbindungen dieser Art.

2. Durch Behandlung in der Wärme mit verdünnter Salpetersäure entstehen aus vielen organischen Körpern, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, Stickoxydgas und Wasser, neue Oxyde, welche sich mit dieser Säure vereinigen können. Dabei bildet sich oft im Anfange der Operation ein Halid, welches nachher bei fortgesetzter Operation entweder wieder zerstört oder in ein anderes verwandelt wird.

Es würde allerdings mit dem in den vorhergehenden Abtheilungen in Harmonie stehen, hier gemeinschaftlich die salpetersauren und salpetrigsauren Halide abzuhandeln; aber in den vorhergehenden Abtheilungen bildete das organische Radical einen Verband für die ganze Gruppe, welcher hier nur in der Säure liegen würde, bei der gröfsten Verschiedenheit in den organischen Oxyden. Ich habe daher geglaubt, nachdem hier der allgemeine Begriff von der Natur dieser Halide in der Kürze entwickelt worden ist, dass ein jedes derselben am meisten interessire, wenn es als Verwandlungsproduct unter den Körper gestellt wird, aus dem es hervorgeht. Der Leser wird also im Folgenden die Bekanntschaft des einen nach dem andern machen.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Fremd

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Berzelius, Jöns Jacob,

Lehrbuch der Chemie

Bd.: 5

Dresden ; Leipzig 1848

Chem. 30 e-5
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10138506-6